



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

**VYHODNOCOVÁNÍ POŠKOZOVÁNÍ OXIDICKÝCH  
VRSTEV**

OXIDE SCALES DAMAGING EVALUATION

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Markéta Audyová**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Pavel Lošák, Ph.D.**

**BRNO 2017**

## Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav procesního inženýrství  
Studentka: **Bc. Markéta Audyová**  
Studijní program: Strojní inženýrství  
Studijní obor: Procesní inženýrství  
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Lošák, Ph.D.**  
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

### Vyhodnocování poškození oxidických vrstev

#### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Současné snahy Evropské unie na snižování emisí přinášejí nové výzvy také do oblasti klasických uhelných elektráren. Tato snaha je úzce spjata se zvyšováním provozních teplot a tlaků. Při těchto vyšších parametrech dochází k intenzivnější tvorbě oxidických vrstev. Ačkoli je tvorba oxidických vrstev běžný jev, problém nastává v případě, kdy dojde k hromadnému porušení oxidických vrstev. Hrozí snížení propustnosti trubek a následné přehřátí zařízení, což je jeden z nejčastějších důvodů vážných poškození zařízení. V případě že k poškození dojde v místě vstupu páry na turbínu, hrozí také poškození lopatek

#### Cíle diplomové práce:

- Rešerše literatury z dané oblasti.
- Zpracování popisu dostupných analytických metod vyhodnocování poškození oxidických vrstev.
- Vytvoření výpočtových modelů a analýz za pomoci metody konečných prvků.
- Simulace provozních stavů a vyhodnocení jejich vlivu na stabilitu oxidických vrstev.

#### Seznam literatury:

SCHUTZE, M. Mechanical properties of oxide scales. Oxidation of Metals [online]. 1995, 44(1-2), 29-61 [cit. 2016-11-30]. DOI: 10.1007/BF01046722. ISSN 0030-770x. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF01046722>

SAUNDERS, S. R. J. a MCCARTNEY N. L. Current Understanding of Steam Oxidation - Power Plant and Laboratory Experience. Materials Science Forum [online]. 2006, 522-523, 119-128 [cit. 2016-11-30]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.522-523.119. ISSN 1662-9752. Dostupné z: <http://www.scientific.net/MSF.522-523.119>

HUANG J.-L., ZHOU K.-Y., XU J.-Q., a BIAN C.-X. On the failure of steam-side oxide scales in high temperature components of boilers during unsteady thermal processes. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2013, 26, 22–31.

SCHÜTZE, M.. Modelling oxide scale fracture. Materials at High Temperatures [online]. 2005, 22(1), 147-154 [cit. 2016-11-30]. DOI: 10.3184/096034005782750437. ISSN 09603409. Dostupné z: <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=0960-3409&volume=22&issue=1&page=147>

PURBOLAKSONO, J., KHINANI J., RASHID A. Z., ALI A. A. a NORDIN N. F. Prediction of oxide scale growth in superheater and reheater tubes. Corrosion Science [online]. 2009, 51(5), 1022-1029 [cit. 2016-11-30]. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.02.025. ISSN 0010938x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X09000869>

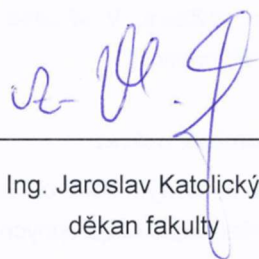
SCHÜTZE, M., TORTORELLI P.F. a WRIGHT I. G. Development of a Comprehensive Oxide Scale Failure Diagram. Oxidation of Metals [online]. 2010, 73(3-4), 389-418 [cit. 2016-11-30]. DOI: 10.1007/s11085-009-9185-7. ISSN 0030-770x. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11085-009-9185-7>

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17.

V Brně, dne 4. 11. 2016



prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c.  
ředitel ústavu



doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## Abstrakt

Práce je zaměřena na charakteristiku a poškození oxidických vrstev vznikajících ve vysokoteplotních – superkritických provozech. V těchto provozech je přítomna vysokoteplotní koroze, pro které musí být zvolen vhodný a odolný materiál. Pro postup práce byla zvolena martenziticko-feritická ocel ČSN 17 119, na které se tvoří oxidické vrstvy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Každá z vrstev má jiné mechanické vlastnosti, a proto záleží na jejich uspořádání, geometrii a tloušťce. V práci jsou hodnoceny mechanické vlastnosti, mechanismy porušení a růst oxidických vrstev. Porušení vrstev vlivem zatížení na tah a na tlak mají své kritické hodnoty, které lze analyticky vypočítat ze vztahů uvedených v práci. Díky těmto vztahům je možné ověřovat správnost modelu. Oxidické vrstvy tvořené ve výměnících tepla jsou špatně dosažitelné, a proto je velmi složité jejich pozorování nebo mechanické odstranění. V práci je vytvořen model trubky s oxidickými vrstvami metodou konečných prvků, kde je simulován provoz za superkritických podmínek (teplota 500 °C, tlak 24 MPa). Výsledky ze simulací jsou porovnány s analytickými vztahy. Dále jsou v práci hledány provozní podmínky, za kterých dojde k poškození oxidické vrstvy  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  a jejímu úplnému porušení soudržnosti s ocelí. Účelem této práce je vytvoření modelu oxidických vrstev s možným uplatněním pro další práce.

## Klíčová slova

vysokoteplotní koroze, superkritické podmínky, oxidické vrstvy, porušení oxidických vrstev, model MKP

## Abstract

This work is focused on oxide scale failure and characteristics created in high temperature – supercritical processes. The presence of high temperature corrosion in supercritical processes is minimised by selection of the right material. For this work was selected material X10CrMoVNb9-1, where formulas of present oxidation scales are  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Each oxidation scale has its own mechanical properties thus it is important to notice scale arrangement, thickness and geometry. Oxide scale mechanical properties, scale failure mechanisms and oxidation scale growth is evaluated in this work. Tension and pressure oxide scale failure are determined by critical values, which are mentioned in this work. Thanks to these values there was possibility to verify the authenticity of the finite element model. Oxidation scales created in heat exchangers are badly accessible thus it is difficult to observe them or remove them mechanically. Tube finite element model with oxidation scales was created in this work. There are simulations of scales on selected steel in supercritical conditions (pressure 24 MPa, temperature 500 °C). Simulation and analytic results are compared. Failure operative conditions are searched for scale  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  until its complete delamination and separation from metal. Aim of this work is to create an oxidation scale model with a possibility of further use.

## Keywords

high temperature corrosion, supercritical conditions, oxide scale, oxide scale failure, finite element model

## Bibliografická citace

AUDYOVÁ, M. *Vyhodnocování poškození oxidických vrstev*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Lošák, Ph.D.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně a použila pouze uvedené zdroje a literaturu.

V Brně dne 26. Května 2017

.....

## Poděkování

Ráda bych poděkovala panu Ing. Pavlu Lošákovi, Ph.D. za vedení mé diplomové práce, Ústavu Procesního Inženýrství VUT v Brně za poskytnutí technického zázemí a svým blízkým.



## OBSAH

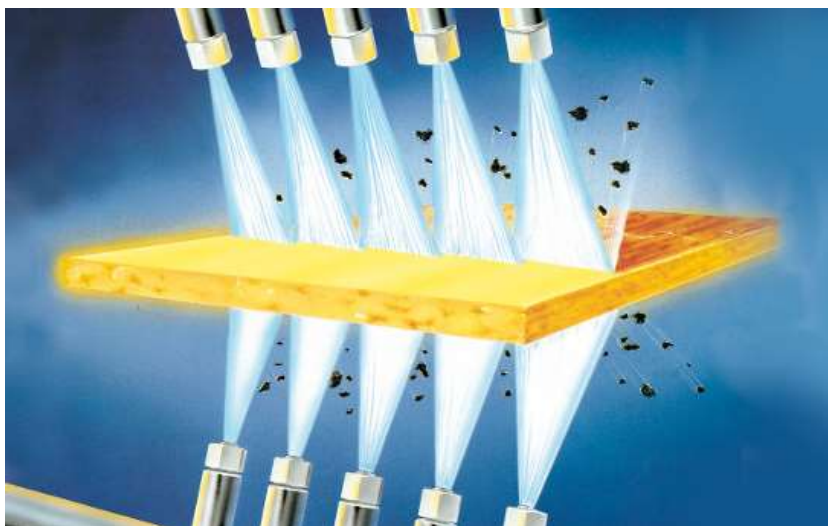
1. Úvod.....	10
1.1. Kritické podmínky.....	12
1.2. Vysokoteplotní koroze.....	13
1.3. Korozivzdorné oceli pro vysokoteplotní provoz.....	14
1.4. Výběr materiálu .....	16
2. Oxidické vrstvy .....	19
2.1. Charakteristika oxidů.....	19
2.2. Uspořádání oxidických vrstev .....	22
2.3. Tvorba oxidických vrstev.....	24
2.4. Mechanické vlastnosti oxidů .....	26
2.5. Typy poškození oxidických vrstev .....	29
3. Analytické metody pro vyhodnocování poškození oxidických vrstev.....	31
3.1. Modul pružnosti oxidů .....	31
3.2. Empirické analytické vztahy .....	32
3.3. Advanced Oxide Scale Failure Diagram .....	38
3.1. Hodnocení napětí ve více vrstvách.....	41
4. Výpočtové modely a analýzy za pomoci MKP.....	42
4.1. Vstupní podmínky.....	42
4.2. Model s jednou vrstvou .....	43
4.3. Model se dvěma vrstvami .....	46
4.4. Model porušení oxidických vrstev .....	53
4.5. Simulace maximálního provozního stavu pro soudržnost oxidických vrstev .....	57
5. Závěr .....	62
Tabulka použitých symbolů.....	64
Seznam použité literatury .....	66
Seznam příloh.....	69

## 1. Úvod

Dlouhodobým záměrem provozovatelů náročných energetických procesů (elektrárny, teplárny, spalovny) z technologického hlediska je zvýšení účinnosti Rankinova cyklu za účelem snížení ceny produktu (elektrina, teplo). Dalším cílem je i snížení emisních hodnot určitých provozů díky zpřísnění limitů stanovených státními institucemi (EU). [1]

Zvýšení účinnosti elektráren lze dosáhnout zvýšením provozních podmínek (teplota, tlak) technologie. Provoz za těchto vysokých podmínek ale způsobuje řadu nežádoucích jevů, kterým je třeba předcházet. Tyto podmínky nejsou vhodné pro běžné materiály, a proto se volí kvalitnější a odolnější alternativy [2]. Na materiálech se za těchto podmínek tvoří oxidické vrstvy způsobené oxidací materiálu při kontaktu s vodou nebo vodní parou (superkritická vodní oxidace). Tyto vrstvy značně snižují přenos tepla materiálem a tím snižují účinnost procesu a mohou přispívat i k nechtěnému creepovému porušení materiálu. Dále je riziko uvolnění oxidických vrstev a poškození technologií nebo znehodnocení proudícího média. [3]

S dalším případem problematiky oxidických vrstev se setkáváme v hutním průmyslu, kde jsou tyto vrstvy známy jako okuje. Okuje jsou v hutním průmyslu nežádoucí pro jejich izolační vlastnosti, kdy zabraňují kovovým slitinám chladnout s požadovanou rychlostí. Tyto oxidické vrstvy se ve slévárenské praxi odstraňují mechanicky – proudem vody. [4]



Obrázek 1 – Mechanismus odstraňování oxidických vrstev v hutním průmyslu [5]

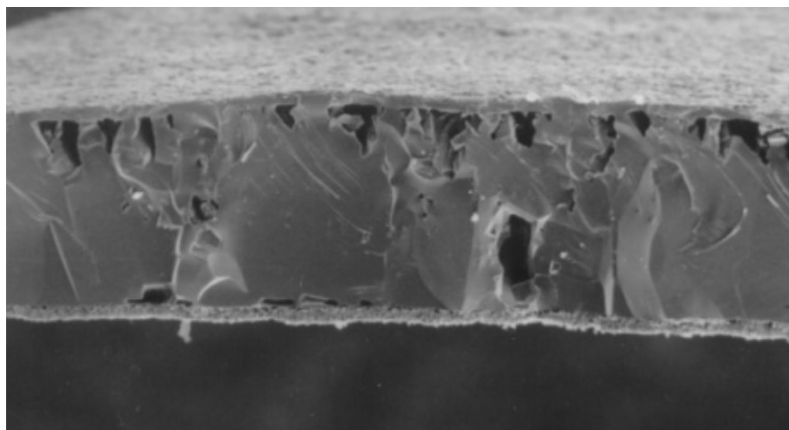
Výzkum vlastností oxidických vrstev je velmi složitý kvůli jejich křehkosti a poréznosti. Mnoho dat, zejména pro mezní stavy vrstev, se proto liší [6]. Výzkum se z velké části provádí formou modelových simulací s experimentálními vstupními hodnotami. Díky morfologickým snímkům a metalografickým výbrusům materiálu s vrstvami lze předpovídat jejich vlastnosti a tím hodnotit výpočty [6].

Tato práce je zaměřena na problematiku tvorby a porušování oxidických vrstev v procesních zařízeních jako jsou například výměníky tepla (trubky) nebo kotle. Oxidické vrstvy v těchto zařízeních jsou nežádoucí kvůli jejich izolačním vlastnostem (snížení účinnosti zařízení) a kvůli jejich malé soudržnosti při teplotních změnách (uvolňování oxidických vrstev do procesního media). Provozovatelé moderních technologií se snaží uvolnění vrstev předcházet odstávkami v určitých intervalech a fázích technologického procesu.



*Obrázek 2 – Příčný řez trubkou kotle s vnitřními i vnějšími oxidickými vrstvami [7]*

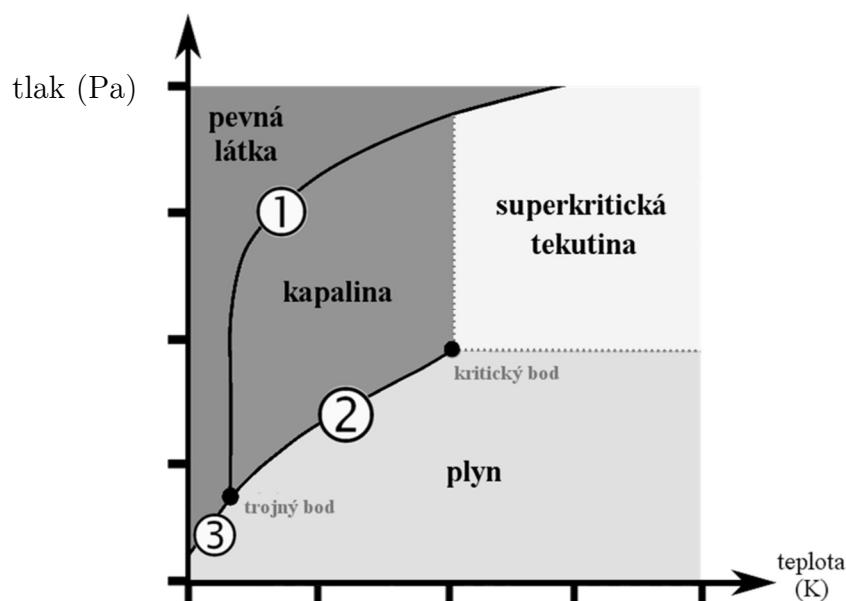
Cílem této práce je vytvořit funkční model oxidických vrstev pomocí metody konečných prvků. Morfologie oxidických vrstev je celkem komplikovaná. Každá oxidická vrstva má své specifické vlastnosti, a proto by měl model příznačně odpovídat jejich morfologii. Díky ohledání vzorků technologiemi jako jsou SEM (scanning electron microscope) je možné určit charakteristiku a pravděpodobné vlastnosti vrstev a vytvořit tak síť konečných prvků modelu s kvalitním zpracováním přechodových oblastí, rozmístěním dutin, proporcionálním rozmístěním a dalších. [4]



*Obrázek 3 – Morfologie oxidačních vrstev [4]*

## 1.1. Kritické podmínky

Provoz za vysokého tlaku a teploty je výhodný vzhledem k zvyšující se účinnosti procesu. Za běžných – subkritických provozních podmínek je proudící médium ohříváno, a přes proces syčení par postupně přeměněno na parní fázi [8]. Energie potřebná pro tuto přeměnu se nazývá latentní teplo. V závislosti na tlaku se mění i latentní teplo. Tato závislost pokračuje až do meze, kdy je latentní teplo nulové [8]. Tento bod je označován jako kritický bod [8]. Podmínky pro tento proces vycházejí z fázového diagramu tekutin [8]. Kritický bod vymezuje oblast nadkritickou a podkritickou [9]. Kapalina



Obrázek 1 – Fázový diagram s oblastí superkritické tekutiny [9]

v nadkritickém stavu je superkritická tekutina [8]. Operační podmínky nad tímto bodem označujeme jako superkritická teplota a superkritický tlak [9].

Voda dosahuje kritického bodu při teplotě 374 °C a tlaku 22,1 MPa [1]. Při teplotě a tlaku vyšším, než kritickém dochází k zániku vodíkových můstků a médium (voda) ztrácí charakter plynu, či kapaliny [9]. Vodní pára v nadkritickém stavu se nazývá přehřátá pára [9]. Díky těmto výjimečným vlastnostem může působit jako velmi účinné teponosné medium, rozpouštědlo, katalyzátor, případně jako reakční činidlo [9].

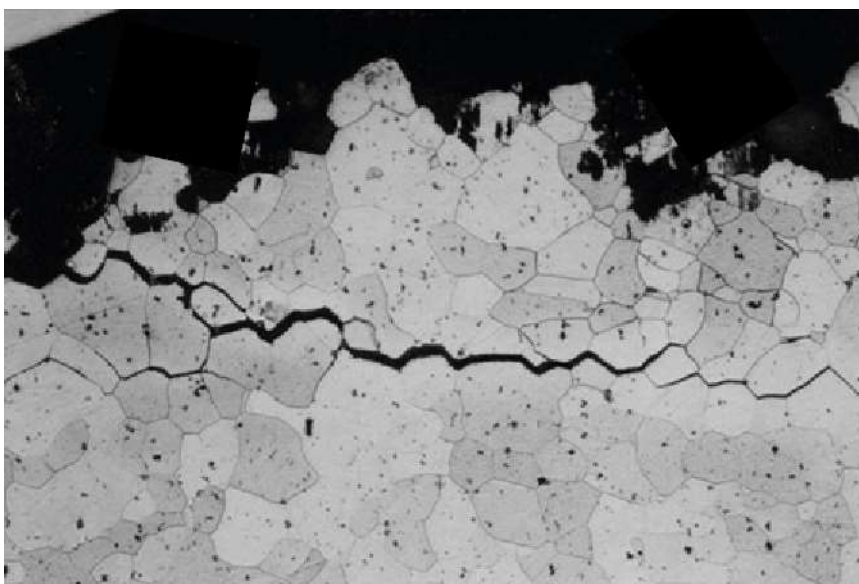
Kritické podmínky se stanovují v závislosti na operačních podmínkách technologického procesu. Například provoz elektráren se klasifikuje v závislosti na teplotě a tlaku páry vystupující z výměníku tepla [2]. Provoz těchto technologií je ovlivněn hlavně mezními stavy používaných materiálů.

## 1.2. Vysokoteplotní koroze

V superkritických procesech dochází k oxidaci materiálu vysokoteplotní korozí. Tato oxidace materiálu je rozdílná od klasické – subkritické koroze, která vzniká vlivem elektrochemické reakce s okolním prostředím. Při vysokoteplotní korozi jsou zaznamenány i další aspekty koroze jako například syntéza nanočástic, zapříčiněna nízkou rozpustností solí, nebo chemické reakce vznikající vysokou rozpustností organických látek [10].

Elektrochemická koroze ve vysokoteplotním provozu (nad 400 °C) je méně problematická než koroze za teplot nižších, a to kvůli nižší hustotě a vodivosti proudícího media [10]. Nejzranitelnější místa technologie vysokoteplotního provozu jsou obecně ta místa, která jsou na pomezí kritické teploty (teplota v oblasti kritického bodu pro dané procesní medium) [10].

Koroze materiálu také záleží na typu a čistotě proudícího media. V čistém parním superkritickém prostředí jsou hlavními příčinami všeobecná koroze a korozivní praskání pod vlivem zatížení (SCC – stress corrosion cracking – Obrázek 5) obzvláště pro nízkouhlíkové a niklové slitiny [10]. U vody s nízkou hustotou ( $>100 \text{ kg/m}^3$ ) se uvažuje proces plynné oxidace, a to chemickou korozí, kdy se v materiálu přímo tvoří oxidy [10].



*Obrázek 5 – Mezikrystalické korozní praskání (SCC) [11]*

### 1.3. Korozivzdorné oceli pro vysokoteplotní provoz

V poslení době je velký postup ve vývoji nových materiálů. Vývoj se soustředí na odolnost vůči vysokým teplotám v závislosti na různém použití legujících prvků [2]. Vhodné materiály pro náročné procesy jsou převážně korozivzdorné feriticko-martensitické oceli, které, oproti běžně používaným austenitickým ocelím, disponují lepší odolností proti koroznímu praskání, vyšší tepelnou vodivostí a nižším koeficient tepelné roztažnosti [12].

Následující legující prvky se přidávají do materiálů pro zvýšení odolnosti v nadkritických podmínkách:

- Chrom

Přispívá zvýšením pevnosti, ale také zvyšuje odolnost vůči korozi. Přidáním chromu dojde k výrazné změně korozivzdorných vlastností, a to až do 12% obsahu chromu ve slitině [12]. Jako korozivzdorné jsou tedy klasifikovány oceli s příměsí chromu o obsahu alespoň 12 % [12]. Při překročení tohoto obsahu narůstá u chromovaných ocelí odolnost proti mnoha agresivním mediím – tzv. mez rezistence. Při tomto obsahu legujícího prvku se na povrchu materiálu, za přítomnosti kyslíku, tvoří tenká a průhledná vrstva – povlak [12]. Tato oxido-chromová vrstva zabraňuje šíření atomů kyslíku dále do železa a tím chrání ocel proti korozi. Proces, kdy se na povrchu materiálu vytvoří ochranný povlak, se nazývá pasivace [12]. K dalšímu zlepšení ochranné vrstvy může přispět i nikl, který zvyšuje odolnost vrstvy v kyselých prostředích a molybden, který zvyšuje odolnost proti chloridům.

- Wolfram, molybden a kobalt  
jsou hlavními vytvrzujícími prvky.

- Vanad a Nibium

Napomáhají precipitační tvrdosti (precipitační vytvrzování), jelikož tvoří jemné a koherentní precipitáty karbonitridů ve feritické matici.

- Nikl

Zlepšuje tvrdost, ale to za cenu snížení meze pevnosti creepu [12]. Tento problém se řeší částečným nahrazením niklu za *měď*, která napomáhá stabilizovat creepovou pevnost.

- Uhlík

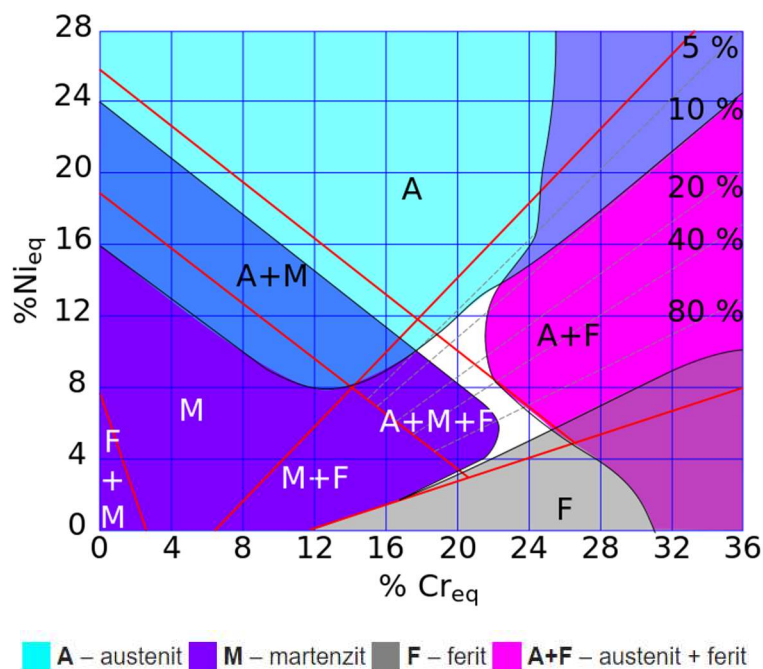
Je použit pro schopnost tvořit karbidy legujících prvků [2].

## Rozdělení korozivzdorných ocelí

Podle struktury dělíme korozivzdorné oceli do tří obecných skupin a dále se rozšiřuje o další dvě skupiny, které mají dvoufázovou strukturu nebo jsou jejich vlastnosti odlišné od běžných fázových charakteristik [12]:

- Martenzitické
- Feritické
- Austenitické
- Dvoufázové (duplexní)
  - Austeniticko-feritické
  - Martenziticko-feritické
  - Martenziticko-austenitické
- Precipitačně vytvrditelné
  - Martenzitické
  - Austenitické

Pro praktický odhad fázového složení oceli na základě obsahu legujících prvků niklu a chromu se používá Schaefflerův a De Longův diagram (Obrázek 6). Binární fázový diagram ukazuje vlivy feritotvorných prvků ekvivalentem %Cr a austenitotvorných prvků ekvivalentem %Ni. [13]



Obrázek 6 – Schaefflerův fázový diagram korozivzdorných ocelí [14]

## 1.4. Výběr materiálu

Pro tuto práci byla zvolena martenzitická ocel ČSN 17 119 (EN 10216-2, EN ISO: X10CrMoVNb 9-1) často používaná v moderních nadkritických procesech. Tento materiál nalezneme nejčastěji pod označením P91 nebo T91. První písmeno obchodního označení od výrobce udává pouze profil hutního materiálu (P-potrubí, T-trubka).

Materiál 17 119 je speciálně navržená ocel pro parní kotle a jeho části. Dále je tato ocel hojně používaná pro tlakové nádoby a procesní aparáty. Ocel 17 119 může být použita v nepřetržitém provozu při teplotě stěny daného materiálu až do 650 °C [příloha 1].

Ocel 17 119 velmi dobře odolává atmosférické korozi v relativně čistém okolním prostředí, pitné vodě, zředěné kyselině dusičné a některých organických kyselinách. V prostředí halogenidů může dojít k napadení bodovou korozi. Ocel ve stavu po popouštění odolává také mezikrystalické korozi. Ocel dále dobře odolává produktům potravinářského průmyslu, jako jsou např. ovocné šťávy, mléčné výrobky, pivo a další.

Ocel 17 119 je modifikovaná feriticko-martenzitická ocel mikrolegovaná vanadem, niobem a kontrolovaným obsahem dusíku. Tato ocel patří mezi představitele moderních žárovevných ocelí na bázi 9% Cr, která vznikla modifikací starší varianty oceli ČSN 17 116 [12].

### Chemické vlastnosti

Ocel 17 119 je materiál s poměrně nízkým obsahem uhlíku. Z chemického složení oceli vyplývá, že je její struktura martenzitického charakteru v širokém rozsahu ochlazovacích rychlostí s tvrdostí pouze 260 HB [12]. Tato ocel se řadí na hranici mezi nízkolegované oceli a oceli austenitické, které jsou vysoce korozivzdorné avšak pevnostně slabé [12]. Legující prvky v této oceli – vanad, niob, uhlík a dusík, jsou silně karbidotvorné prvky, které tvoří jemně dispergované karbidy v celém objemu [12]. Tyto karbonitridy jsou dlouhodobě stálé, a to i za maximálních provozních teplot. Proto jsou tyto oceli zárukou odolnosti proti creepu po celou dobu životnosti [12].

Povolené rozpětí chemického složení oceli je znázorněno v tabulce 1. Materiálový list se všemi vlastnostmi materiálu je přílohou této práce.

*Tabulka 1 – Chemické složení oceli 17 119 [12]*

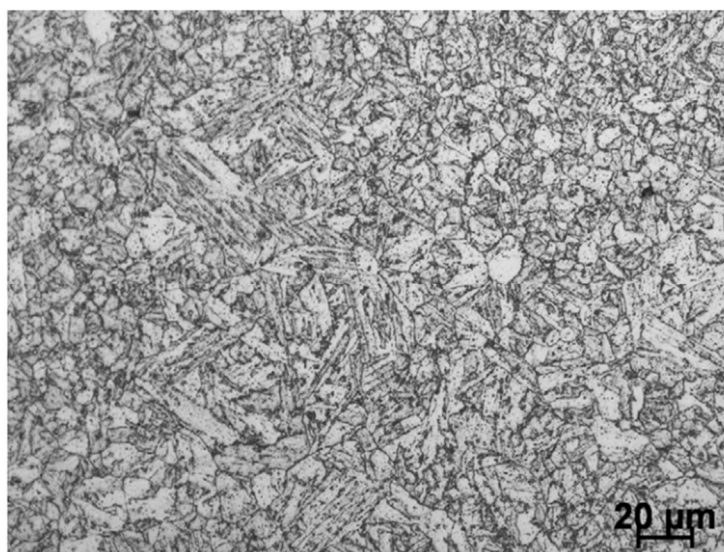
Prvek	C	Cr	Mo	Mn	V	Nb	Si	Ni	N	Al	P	S
Min. [%]	0,1	8	0,85	0,3	0,18	0,06	0,2	–	0,03	–	–	–
Max. [%]	4	9,5	1,05	0,6	0,25	0,1	0,5	0,4	0,07	0,02	0,02	0,01



## Mikrostruktura

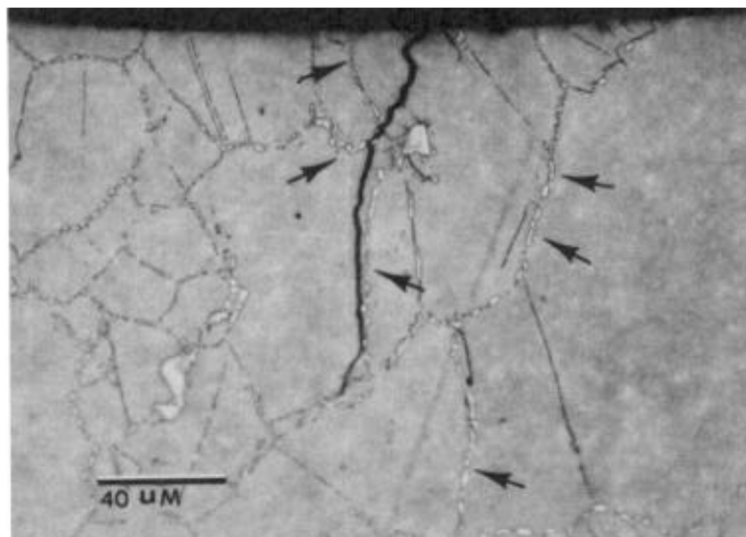
Mikrostruktura vzorku slitiny je tvořena popuštěným martenzitem a delta feritem zatupujícím 1% obj. Přítomnost delta feritu je příznivá vzhledem k žárovevnosti oceli. Přípustná střední velikost zrna je většinou do 100  $\mu\text{m}$  [15]. Záměrem procesu mikrostrukturalizace je snížení celkové plochy hranic zrn, pokles hustoty dislokací, rozpuštění metastabilních a precipitace stabilních minoritních fází [12].

Martenzitická struktura oceli 17 119 je velmi stabilní. Precipitační (vytvrzující) reakce během tepelného zpracování má významný vliv na pevnost materiálu při tečení [12]. Při precipitaci vznikají velice jemné částice karbidů, karbonitridů a nitridů v matici tuhého roztoku. Srážení těchto částic probíhá na hranicích zrn, subzrn a uvnitř. Precipitační vytvrzování probíhá interakcí mezi disklokacemi a částicemi precipitátů [12].



Obrázek 7 – Mikrostruktura oceli 17 119 s viditelnou martenzitickou strukturou. [16]

V závislosti na obsahu molybdenu nebo wolframu v korozivzdorných ocelích může v průběhu žíhání precipitovat Lavesova fáze. Lavesovy fáze jsou intermediální substituční fáze (obecně typu  $\text{AB}_2$ ), které vznikají mezi prvky s největšími rozdíly v atomových poloměrech a vznikají mezi prvky rozmístěnými v různých částech periodického systému [12]. Lavesovy fáze se vyskytují ve vysokochromovaných ocelích s vyšším obsahem wolframu nebo molybdenu. Vylučování těsně uspořádaných částic této fáze probíhá již při malém obsahu molybdenu v oceli (0,6%hm.) [12]. Lavesovy fáze zvyšují tepelnou vodivost a mez pevnosti tečení materiálu na úkor mechanických vlastností [17].



Obrázek 8 – Lavesovy fáze označené šipkami ve struktuře materiálu AMS 5663. Na vzorku je viditelná trhlina, která se nešíří, díky vzniklým Lavesovým fázím, po hranici zrn materiálu. [18]

## Mechanické vlastnosti

Vzhledem k martenzitické struktuře je tato ocel velmi pevná – má vysokou mez pevnosti [19]. Objemový podíl martenzitické fáze je rozhodující parametr určující pevnostní hladinu materiálu [19]. Ocel 17 119 je ocel bez výrazné meze kluzu a má vysokou hodnotu meze kluzu a vysokou hodnotu meze pevnosti (poměr mezi  $R_{p0,2}/R_m > 0,65$ ) [19].

Vzhledem k zaměření této práce jsou v tabulce 2 vypsány důležité hodnoty teplotní závislosti na mechanických vlastnostech. Ostatní mechanické vlastnosti jsou uvedeny v příloze práce – Materiálový list oceli 17 119.

Tabulka 2 – Mechanické vlastnosti oceli 17 119 v závislosti na teplotě [12]

Teplota oceli T [°C]	Mez kluzu $R_{p0,2}$ [Mpa]	Mez pevnosti $R_m$ [Mpa]	Tažnost A [%]	Kontrakce Z [%]
20	528	681	30	69
100	476	621	23	73
200	446	578	21	73
300	433	556	21	71
400	416	527	21	68
<b>500</b>	<b>385</b>	<b>455</b>	<b>24</b>	<b>75</b>
<b>600</b>	<b>310</b>	<b>330</b>	<b>30</b>	<b>89</b>
700	178	192	41	96

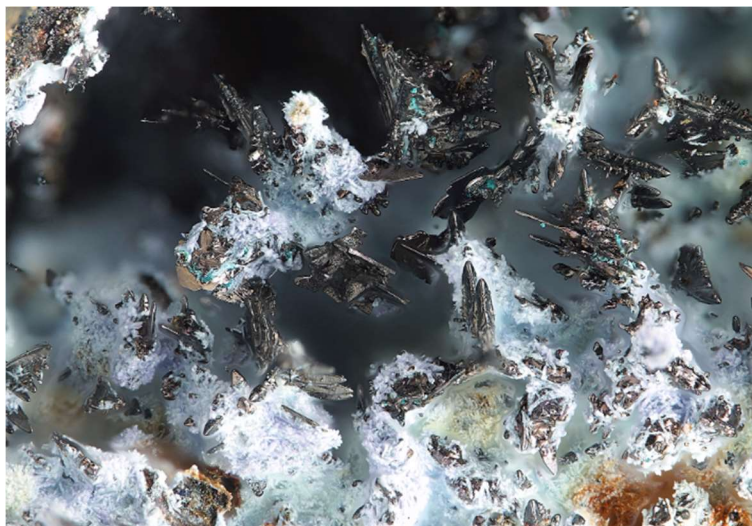
## 2. Oxidické vrstvy

Tvorba oxidických vrstev je důsledek vysokoteplotní koroze, kdy proudění okolního media v superkritických podmínkách tvoří přímo oxidy s materiálem. Intenzita tvorby oxidických vrstev je úzce spjata s hustotou proudícího media (páry) [16].

### 2.1. Charakteristika oxidů

Následující oxidy jsou často tvořeny při vysokoteplotní korozi nízkouhlíkových ocelí. V materiálu 17 119 zcela chybí Wüstitická vrstva, která je nahrazena vrstvou Chromitu.

*Wüstit* –  $FeO$  – *Oxid železnatý*, oxid železa šedo-černé barvy. Jeho nerostná podoba je známa jako Wüstit. Oxid železnatý je nestechiometrická sloučenina, což znamená, že jeho koeficienty železa a kyslíku se mohou měnit a tvořit krystalické tvary. Tvoří se většinou jako vedlejší produkt jiných železitých oxidů při vysokých teplotách a korozivních prostředích [20].



Obrázek 9 – Krystaly oxidu železnatého – Wüstitu [21]

*Hematit* –  $Fe_2O_3$  – *Oxid železitý*, sloučenina trojmocného železa s kyslíkem. Oxid železitý je polymorfní, což znamená, že krystalizuje v několika různých modifikacích ( $\alpha$  - $\epsilon$ ). Vyskytuje se nejčastěji v krystalické modifikaci jako hnědočervený prášek. Tato modifikace má romboedrickou (klencovou) strukturu a při nízkých teplotách vykazuje antiferomagnetické uspořádání, které se při vyšších teplotách narušuje a oxid se stává feromagnetikem. Ostatní modifikace mají rozdílné vlastnosti při nižších teplotách, avšak všechny při teplotách zpravidla nad 500°C přechází na  $\alpha$  modifikaci – Hematit [22].



Obrázek 10 – Krystal oxidu železitého – Hematit [22]

*Magnetit* –  $Fe_3O_4$  – *Magnetovec* (oxid železnato-železitý), krychlový nerost, jeho ruda je nejstarší známou látkou s magnetickými vlastnostmi. Krystaly magnetovce jsou černé, malé a kovově lesklé. Magnetit je zpravidla jemně krystalický, zrnitý nerost se strukturou kubického spinelu. V cizojazyčné literatuře je magnetovec často nazýván jako spinel [23].



Obrázek 11 – Krystalky oxidu železnato-železitého – Magnetitu [23]

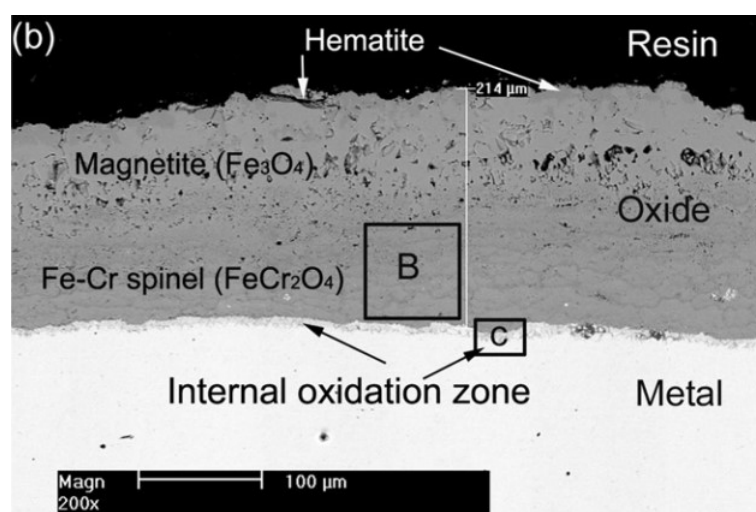
*Chromit* –  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  – *Chromit* (oxid železnato-chromitý), křehký, křehlový minerál, který patří do skupiny spinelidů [24]. Krystaly chromitu jsou hnědočerné až černé, mají polokovový lesk a jsou opakově průhledné. Chromit tvoří lasturnatý, nerovný lom [24].



Obrázek 12 – Černé krystaly oxidu železnato-chromitého – Chromitu [24]

## 2.2. Uspořádání oxidických vrstev

Předchozí výzkum oxidace feriticko-martenzitické oceli v superkritickém vodním a parním prostředí ukázal, že oxidické vrstvy jsou utvořeny několika menšími vrstvami rozdílného složení. Vnitřní vrstva (sektor B, Obrázek 13) obsahuje prvky železa a obohacující prvky dané slitiny a chrání materiál před další korozí  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Na druhou stranu vnější vrstvy slitiny (Magnetit, Obrázek 13) obsahující oxidy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  jsou pórovité a mají tendenci k odlupování. Na rozhraní těchto dvou vrstev bylo nalezeno složení shodné s materiálem slitiny, což vysvětluje zvětšování vnější vrstvy difuzí kationů z parního prostředí, zatímco vnitřní vrstvy se vytváří hlavně vnitřním pohybem kyslíku [25].

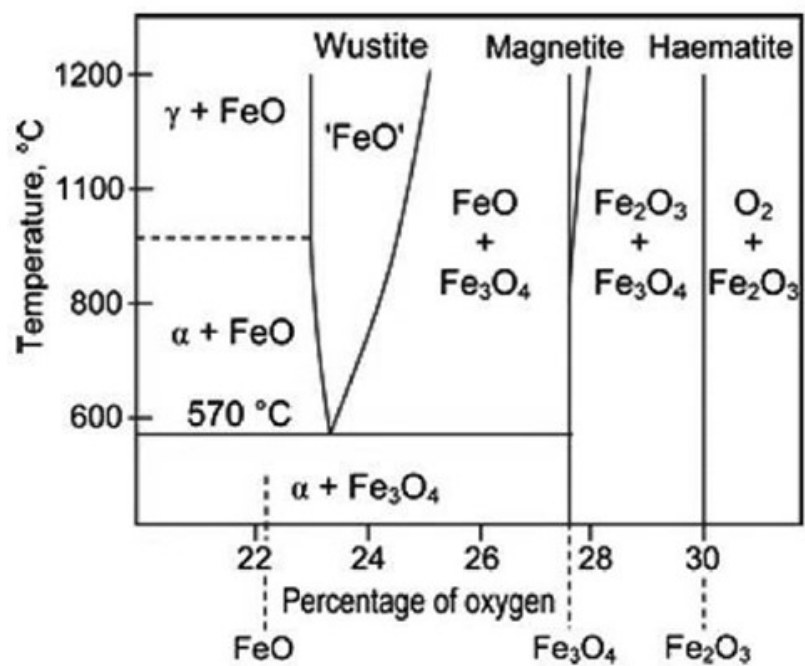


Obrázek 13 – Znázornění uspořádání oxidických vrstev [16]

Podle fázového diagramu Fe-O (Obrázek 14) se při teplotách vyšších, než  $570\text{ }^{\circ}\text{C}$  tvoří ve vnější vrstvě následující tři typy oxidů: Magnetit –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a Hematit –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Další oxid přítomný na oceli 17 119 je Chromit –  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

Spinelový oxid – Chromit se tvoří na hranici spinel/ocel, zatímco magnetitická vrstva se tvoří na hranici magnetit/pára, což znamená, že obě vrstvy rostou společně a nezávisle na sobě. Chromitická vrstva na oceli 17 119 působí, díky jejím vlastnostem, jako ochranná vrstva.

Typická morfologie oxidační vrstvy u nízkouhlíkových ocelí je znázorněna na obrázku 3. Obecně se zmíněné typy oxidačních vrstev vyznačují malou, střední a vysokou pórovitostí [27]. Pórovitost vrstvy úzce závisí, ale ne podmíněně, na teplotě při které oxidační vrstva vznikla. Tloušťka jednotlivých oxidačních vrstev je proměnlivá. Většinou má vnitřní vrstva mnoho stejnoměrně rozmístěných malých pórů. Poměr tlouštěk hematitické, magnetitické a chromitické vrstvy se mohou lišit v závislosti na oxidačních podmínkách. Častý poměr složení ale bývá 1:4:95 [4].



Obrázek 14 – Fázový diagram tvorby oxidů Fe-O s viditelnou hranicí tvorby oxidů od teploty 570 °C. [26]

### 2.3. Tvorba oxidických vrstev

Oxidické vrstvy a rychlost jejich tvorby závisí na rychlosti ohřívání nebo ochlazování materiálu ve specifickém prostředí. Tento faktor je velmi důležitý vzhledem k možnosti předejít nebo optimalizovat tepelné procesy tak, aby oxidické vrstvy vznikly co nejmenší, případně co nejstabilnější [4].

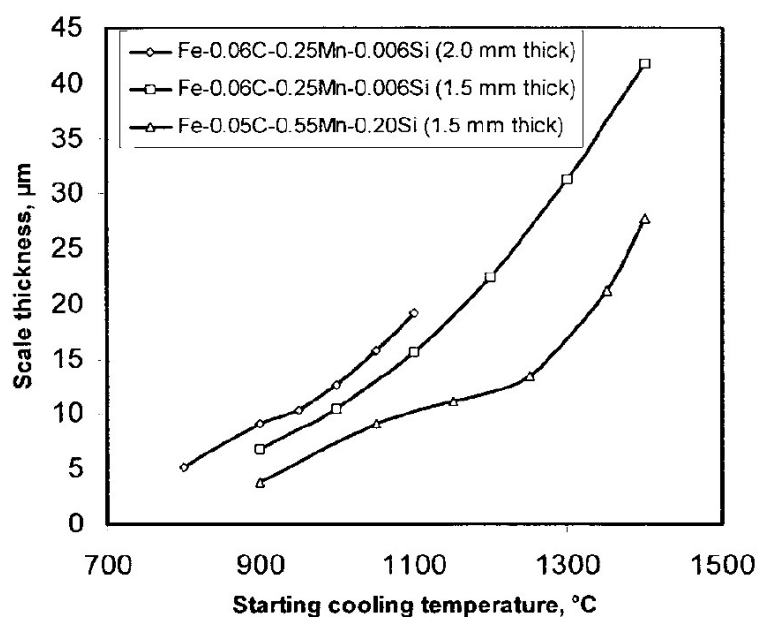
#### Výzkum růstu oxidických vrstev na křemíkových ocelích

Vzhledem k nedostatku informací o tvorbě oxidických vrstev na materiálu 17 119 budou v této práci uvedeny dva výsledky výzkumů zabývajících se vznikem oxidických vrstev na ocelích s příměsí křemíku, u kterých je problematika tvorby oxidů analogická s materiálem 17 119. [4]

Dostupný výzkum zabývajících se tvorbou oxidických vrstev byl prováděn kontinuálním ochlazováním nízkouhlíkových ocelí za různých teplot a různých ochlazovacích rychlostí. [4]

Vzorky ocelí byly 1,5 - 2 mm široké pásy, které byly zahřáty v prostředí čistého vodíku na hodnotu cílové teploty. Po dosažení cílové teploty byly vzorky na této teplotě určitou dobu drženy pro dosažení jednotné distribuce tepla materiálem. Poté byly vzorky ochlazovány na pokojovou teplotu (20 °C) rychlostmi od 5 do 60 °C/min a to jak pro přirozené okolí vzduchu, tak pro okolí proudícího vzduchu. Na vzorcích, které byly zahřáty nad 1150 °C se vytvořily oxidické vrstvy s puchýřovitými útvary (blisters). U vzorků zahříváných pod 1150 °C byly pozorovány pouze oxidické vrstvy bez útvarů. [4]

Průměrná tloušťka oxidických vrstev byla vypočítána na základě příbytku hmotnosti vzorku a znázorněna v obrázku 15 v závislosti na ochlazovací teplotě [4].



Obrázek 15 – závislost růstu oxidických vrstev na vzorcích o různém složení Si a Mn. [4]



Vyhodnocení výzkumu ukázalo, že oxidické vrstvy rostly nejrychleji na vzorcích s nejnižším obsahem Si a při malé rychlosti ochlazování. Na druhou stranu u vzorků ocelí s relativně vysokým obsahem legujícího křemíku (0,2 hm.% Si) a velkou ochlazovací rychlostí byl zaznamenán výrazně nižší nárůst vrstev [4].

Bylo zjištěno, že tloušťka vrstev se zvyšuje se snižující se rychlostí ochlazování. Struktura oxidických vrstev byla velmi podobná – na povrchu se vytvořila tenká vrstva hematitu, pod níž se vytvořila silnější vrstva magnetitu a tlustší vnitřní vrstva wüstitu v ochlazovacím rozpětí 15 – 60 °C/min [4].

Při výzkumu tvorby oxidických vrstev při ohřívání materiálu křemíkové oceli byly vzorky vloženy do předem zahřáté pece a ponechány na místě po určenou dobu oxidace. Teplota pece pro oxidaci byla 1200 °C. Po uplynutí stanovené doby oxidace byly vzorky vyjmuty a samovolně zchlazeny na pokojovou teplotu. Poté byly na vzorcích změřeny vzniklé oxidické vrstvy (Tabulka 3). Tato data byla poskytnuta laboratoří přenosu tepla a proudění Vysokého učení technického v Brně.

*Tabulka 3 – Porovnání růstu oxidických vrstev při stálé teplotě.*

	Doba oxidace [min]	Tloušťka vnitřního oxidu [μm]	Tloušťka vnějšího oxidu [μm]	Tloušťka celkem [μm]
Vzorek 1	<b>15</b>	30	700	<b>730</b>
Vzorek 2	<b>30</b>	91	675	<b>766</b>
Vzorek 3	<b>45</b>	173	800	<b>973</b>
Vzorek 3	<b>60</b>	213	913	<b>1126</b>

Ze záznamů lze vyvodit, že tloušťka oxidických vrstev je závislá na rychlosti ohřívání materiálu a době vystavení materiálu cílové teplotě.

## 2.4. Mechanické vlastnosti oxidů

### Modul pružnosti

Elastický modul pružnosti pevných materiálů závisí primárně na vazebných silách krystalů. Hodnoty elastických modulů oxidů se udávají v několika hodnotách [28]:

- Samostatný krystal oxidu –  $E$  ( $SX$ )
- Oxidická vrstva plného materiálu
- Oxidická vrstva –  $B$  ( $bulk$ )

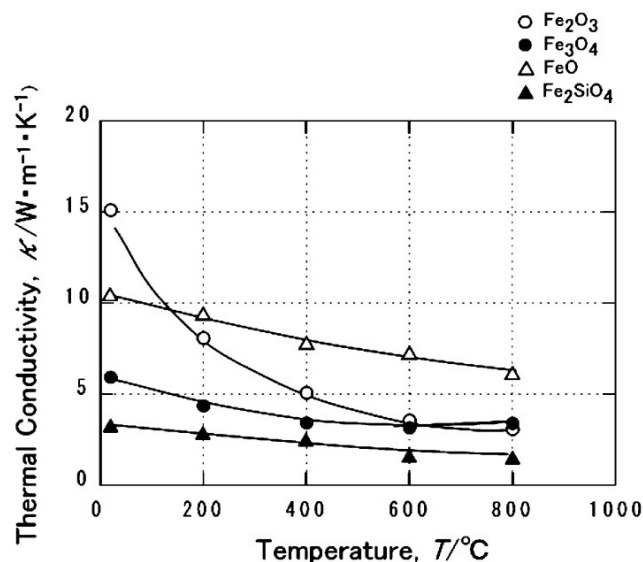
A to kvůli rozdílným hodnotám mechanických vlastností v závislosti na uspořádání krystalů ve vrstvě (například porezita, vměstky) [28].

V tabulce 4 jsou znázorněny mechanické vlastnosti oxidů potřebných pro budoucí výpočty mezních stavů. Hodnoty jsou uvedeny za teploty 20 °C a atmosferického tlaku [29].

Tabulka 4 – Mechanické vlastnosti oxidů

Mechanické vlastnosti			FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ref.	Poznámka
Poissonovo číslo	$\nu$	[-]	0,31	0,19	0,29	[10],[15]	Krystal za pokojové teploty (20 °C)
Hustota	$\varsigma$	[kg/m <sup>3</sup> ]	5120	5270	5180	[29], [31]	–
Práce potřebná k vytvoření lomové plochy	$\gamma_o$	[J/m <sup>2</sup> ]	5,8	6	4,5	[30]	–
Teplota tání	$T_m$	[°C]	2200	1567	1590	[30], [31]	–
Lomová houževnatost	$K_{Ic}$	[MPa.m <sup>1/2</sup> ]	1,5	1,6	1,4	[30]	Lomová houževnatost při 20 °C
Youngův modul pružnosti, SX	$E$	[GPa]	233	219	208	[28]	Vlastnosti čistého krystalu při 20 °C
Youngův modul pružnosti, vrstva	$B$	[GPa]	203	117	162	[28]	Vlastnosti krystalu v oxidické vrstvě při 20 °C

Ačkoliv se v modelových výpočtech počítá s lineárním průběhem závislosti mechanických vlastností na teplotě, je dobré znázornit závislost tepelné vodivosti na teplotě materiálu, jelikož tyto hodnoty hrají velkou roli v problematice tvorby oxidických vrstev v procesech. V následujícím grafu jsou znázorněny průběhy termomechanických vlastností některých oxidů, jejichž hodnoty byly zaznamenány do tabulky 6.



Obrázek 16 – Tepelná vodivost jednotlivých oxidů [ $\kappa/W.m^{-1}.K^{-1}$ ] [4]

Dále byla vypočítána hodnota pro koeficient teplotní roztažnosti oxidů. Byl použit výpočetní vztah pro konkrétní teplotu [32]:

$$\alpha(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2} \cdot 10^{-6} [K^{-1}] \quad (1)$$

kde  $a_0$ ,  $a_1$  a  $a_2$  jsou konstanty určené experimentálními metodami [32]:

Tabulka 5 – Koeficienty jednotlivých oxidů pro výpočet koeficientu teplotní roztažnosti pro danou teplotu

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
$a_0 \cdot 10^{-4}$	0,1238	0,5013	0,0513
$a_1 \cdot 10^{-8}$	3,8014	0	1,5936
$a_2$	0	0	0

V následující tabulce 6 jsou zapsány hodnoty termických vlastností jednotlivých oxidů:

Tabulka 6 – Termické vlastnosti oxidických vrstev pro teplotní rozmezí 20 – 550 °C

Termické vlastnosti		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Součinitel tepelné vodivosti	$\lambda [W.m^{-1}.K^{-1}]$	4	3,5	–
Koeficient tepelné roztažnosti pro 20 °C	$\alpha \times 10^{-6} [^{\circ}C^{-1}]$	12	12	8,5
Koeficient tepelné roztažnosti pro 550 °C	$\alpha \times 10^{-6} [^{\circ}C^{-1}]$	43,6	50,1	18,2
Reference		[32]	[32]	[32]

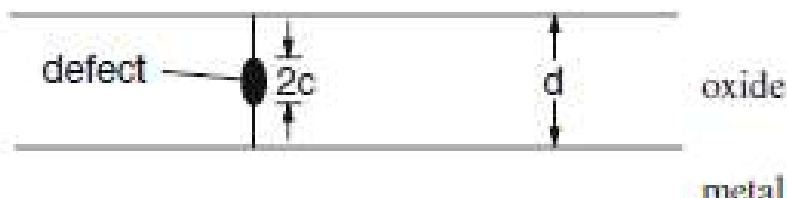
## 2.5. Typy poškození oxidických vrstev

Jak již bylo zmíněno, odloučení vrstev od základního materiálu může způsobit vážné problémy jako například zablokování trubek nebo poškození turbíny.

Mechanismus poškození oxidických vrstev závisí na jejich poloze vzhledem ke geometrii oxidovaného materiálu a na silách na ně působících. Na obrázku 18 jsou znázorněny typy poškození oxidických vrstev. Typy poškození se dělí podle způsobu namáhání, a to v tahu nebo v tlaku. [33]

### Porušení oxidických vrstev při zatížení v tahu [33]:

*Through scale cracking (příčné praskání vrstvami)* – Toto porušení je iniciováno uvnitř vrstvy nebo na jejím okraji. Trhlina se šíří kolmo na povrch oxidické vrstvy.



Obrázek 17 – Příčné praskání vrstvou způsobené zatížením na tah [33]

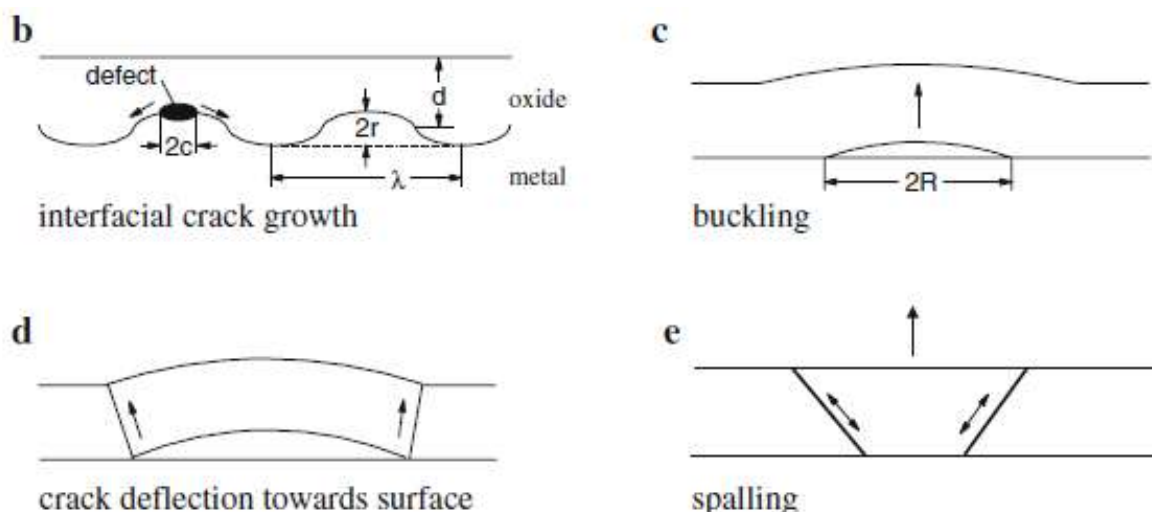
### Porušení oxidických vrstev při zatížení v tlaku [33]:

*Interfacial crack growth (Šíření trhliny na rozhraní fází)* – Tvorba trhliny na hranici dvou oxidických vrstev nebo na hranici oxid / ocel

*Buckling (nafouknutí)* – Porušení oxidické vrstvy vytvoření prostoru (puchýře) zpravidla na hranici oxidických vrstev. S dalším tlakovým zatížením dochází k vyboulení – nafouknutí vrstvy tvořící puchýřkovité útvary. Toto porušení je typické pro kombinaci silného oxidu a slabé vazbě na hranici vrstev.

*Crack deflection towards surface (vychýlení vrstvy)* – Porušení vrstvy na principu porušení stability vzpěru vzniklé kompresí okolní vrstvou

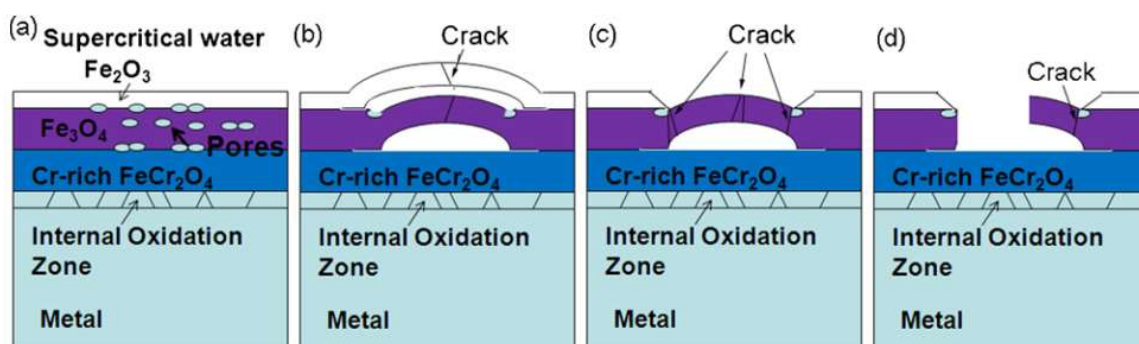
*Spalling (Odlupování)* – Toto porušení je typické pro vazebné uskupení, kdy je silná vazebná síla na hranici vrstev v kombinaci se slabou soudržností oxidické vrstvy.



Obrázek 18 – mechanismy poškození oxidických vrstev při působení tlakového zatížení  
 (b) – Interfacial crack growth (Šíření vnitřní trhliny), (c) – Buckling (nafouknutí),  
 (d) – Crack deflection towards surface (vychýlení vrstvy), (e) – Spalling (Odlupování) [33]

Na obrázku 19 je znázorněn mechanismus odlupování oxidické vrstvy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  od vrstvy  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

Porušení soudržnosti vrstev se zpravidla děje na hranici spinelové a oxidové vrstvy ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a to díky snížení vazebných sil mezi vrstvami a tvorbou mezer mezi nimi. Tento proces je důsledkem různých vlastností oxidických vrstev a materiálu. Koeficient teplotní roztažnosti magnetitu je vyšší, než koeficient teplotní roztažnosti oceli 17 119. Objemová změna po ochlazení vzorku oceli 17 119 z počáteční teploty  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , byla 1,28 % a 0,69% [16]. Takové objemové změny tvoří napětí mezi oxidickými vrstvami během jejich ochlazování, což zvyšuje riziko popraskání oxidických vrstev [16].



Obrázek 19 – Proces exfoliace oxidické vrstvy: (a) – vznik pórů v oxidických vrstvách a mezi nimi, (b) – vytvoření puchýře (buckling) s počáteční prasklinou na jeho středě, (c) – odloupení vnější vrstvy, vytvoření dalších trhlin na puchýři střední vrstvy, (d) – uvolnění střední zpuchřelé vrstvy [16]

### 3. Analytické metody pro vyhodnocování poškozování oxidických vrstev

Jednou z hlavních příčin poškozování oxidických vrstev jsou mechanická napětí mezi vrstvami vytvořená zpravidla rozdílnými termodynamickými vlastnostmi. Při překročení kritických hodnot napětí pro danou vrstvu dochází k destruktivním, nevratným dějům jako například praskání, odlupování nebo úplné odloučení částí vrstev.

#### 3.1. Modul pružnosti oxidů

Youngův modul pružnosti (modul pružnosti v tahu) oxidu  $E_{OX}$  se objevuje v mnoha literaturách.  $E_{OX}$  charakterizuje míru poměrného prodloužení materiálu v závislosti na napětí v mezích elastické deformace. Nutno zde také podotknout, že všechny modelové situace mezních stavů oxidických vrstev jsou založeny na předpokladu lineární závislosti elasticity na teplotě. I když je dostatek informací o vlastnostech při pokojové teplotě, není mnoho dat o mechanických vlastnostech oxidů při vyšších teplotách. Hodnota Youngova modulu pružnosti v závislosti na teplotě je běžně vypočítána z následujících vztahů [30]:

$$E_{OX} = E_{OX}^0 (1 + n(T - 25)) \text{ [GPa]} \quad (2)$$

kde

$n = -4,7 \cdot 10^{-4}$	<i>Konstanta pro výpočet Youngova modulu pružnosti plného (neporezního) oxidu při teplotě 25°C pro všechny železité oxidické vrstvy [30]</i>	<i>[-]</i>
$E_{OX}^0$	<i>Youngův modul pružnosti plného (neporezního) oxidu při teplotě 25 °C pro všechny železité oxidické vrstvy [30]</i>	<i>[-]</i>
$T$	<i>Teplota</i>	<i>[°C]</i>

Vnitřní vrstva je charakterizována stejnoměrným rozložením malých pórů ve vrstvě. Vliv poréznosti vrstvy na hodnotu Youngova modulu je stanoven následující úpravou: [34]

$$E = E_{OX} \exp(-bp) \text{ [GPa]} \quad (3)$$

kde

$p$	<i>Porozita vrstvy</i>	<i>[-]</i>
$b \approx 3$	<i>Koeficient velikosti pórů; malé póry snižují Youngův modul pružnosti, zatímco velké póry vytvářejí značné koncentrátoři napětí a oslabují tak materiál po stránce lomové mechaniky [34]</i>	<i>[-]</i>
$T_m$	<i>Teplota tání materiálu</i>	<i>[°C]</i>

Pro výpočty s hodnotami z tabulek se většinou počítá s Youngovým modulem vrstev (bulk) z tabulek nebo tímto modulem upraveným pro porozitu. [28]

### 3.2. Empirické analytické vztahy

Mechanismus poškozování a odlučování částí vrstev je posuzován více faktory, které zásadně ovlivňují napěťové charakteristiky uvnitř vrstev [33]:

- Pozice oxidických vrstev (oxid/ocel, oxid/oxid)
- Tloušťka oxidických vrstev
- Geometrie oxidických vrstev (uvnitř/vně trubky)
- Teplotní zatěžování (ochlazování/ohřívání)

Podle těchto faktorů jsou rozděleny i základní výpočty pro zjištění napěťových charakteristik oxidických vrstev. Mechanické poškození oxidických vrstev má většinou charakter poškození vlivem překročení kritických hodnot přetvoření v tahu nebo tlaku, a to na rozhraní vrstva/ocel. Tyto vztahy je potřeba dále zpřesňovat, a ověřovat. Pro potřeby této práce byly využity vztahy z literatury [33].

#### Porušení při namáhání v tahu

- *Příčné praskání vrstev (through-scale cracking)*, které je typické pro toto namáhání, probíhá při překročení kritické hodnoty přetvoření dané rovnicí [33]:

$$\varepsilon_{c,thr} = \sqrt{\frac{0,5 \gamma_o}{c E_{ox}}} [-] \quad (4)$$

kde

$\gamma_o$	Práce potřebná k vytvoření lomové plochy skrz oxid	[J/m <sup>2</sup> ]
$E_{ox}$	Youngův modul pružnosti pro oxidickou vrstvu (bulk)	[MPa]
$c$	Délka povrchové praskliny	[m]

Toto porušení má i jiná vyjádření. Na základě součinitele intenzity napětí [33]:

$$\varepsilon_{c,thr} = \frac{K_{IC}}{f E \sqrt{\pi c}} [-] \quad (5)$$

kde

$K_{IC}$	Součinitel intenzity napětí	[MPa . m <sup>1/2</sup> ]
$f$	Faktor příčiny poškození (0,64 – pro polokruh)	[-]

Pro zjištění závislosti přetvoření na teplotě se používá hodnota kritického přetvoření v následujícím tvaru [35]:

$$\varepsilon_{c,thr,t} = \sqrt{\frac{2 \gamma_o(T)}{F^2 \pi E_{ox}(T) c}} [-] \quad (6)$$

kde

$\gamma_o$  Práce potřebná k vytvoření lomové plochy skrz oxid  $[J/m^2]$

$F$  Konstanta (většinou 1,12 [35])  $-$

- *Delaminace vrstev spojená s příčným praskáním.* V tomto případě delaminace doprovází proces příčného praskání tím, že šíří trhlinu do oblasti hranice přechodu vrstev (oxid/oxid, oxid/ocel). K tomuto procesu dojde tehdy, když hodnota práce potřebné k vytvoření lomové plochy na hranici oxidů  $\gamma_{if}$  je větší, než hodnota práce potřebné k vytvoření lomové plochy na povrchu a uvnitř oxidu  $\gamma_o$  a to o hodnotu, která byla zjištěna empiricky [33]

$$\gamma > \gamma_{if} = 0,2 \gamma_o [J/m^2] \quad (7)$$

nebo

$$\gamma > \gamma_{if} = \frac{1}{4\pi(1-\nu)^2} \gamma_o [J/m^2] \quad (8)$$

kde

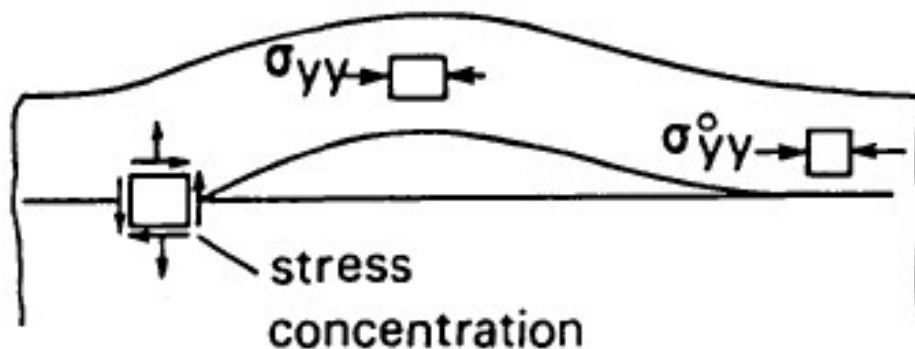
$\gamma_{if}$  Práce potřebná k vytvoření lomové plochy mezi vrstvami  $[J/m^2]$

$\nu$  Poissonovo číslo daného oxidu  $[-]$

### Porušení při namáhání v tlaku

Tlakové namáhání oxidických vrstev se tvoří během růstu oxidických vrstev, ochlazování, kdy má ocel jinou tepelnou roztažnost, než daný oxid, a vlivem vnějších sil [36]. Porušení oxidických vrstev vlivem namáhání na tlak je složitější, než tahové namáhání a to kvůli mnoha různým mechanismům poškozování (viz kapitola 2.5.) [33] Tlakové napětí ve vrstvě je rovnoběžné s hranicí přechodu a tvoří tahové napětí, které je kolmé k ploše vrstvy. V těchto částech je oxidická vrstva nadzvednuta od oceli a oddělena (viz Obrázek 20) [33]





Obrázek 20 – Schematické zobrazení napětí při působení tlakových sil na vrstvu [36]

- *Mezivrstvé porušení vrstev* s existujícím počátečním defektem se pod tlakovým napětím vytvoří při překročení deformace [33]

$$\varepsilon_c^{if} = \frac{K_{IC}}{f \sqrt{\pi c}} \cdot \frac{(1 + r/d)(1 + \nu)}{2E} [-] \quad (9)$$

Kde

$r$  Amplituda mezivrstvé drsnosti [m]

$d$  Tloušťka oxidické vrstvy [m]

- *Nafouknutí (buckling)* – kritická hodnota tohoto porušení je předpokládána následujícím vztahem [33]

$$\varepsilon_c^b = \frac{1,22}{1 - \nu^2} \cdot \left(\frac{d}{R}\right)^2 [-] \quad (10)$$

Kde

$R$  Radius „bubliny“ oddělené od materiálu [m]

- *Crack deflection towards surface* – deformace vychýlení vrstvy při nafouknutí je vyjádřena vztahem [33]

$$\varepsilon_c^{bf} = 3,6 \cdot \left(\frac{d}{R}\right)^2 [-] \quad (11)$$

- *Spalling (Odlupování)* se tvoří při kritické deformaci [33]

$$\varepsilon_c^s = \sqrt{\frac{2 \gamma_o}{d E (1 - \nu)}} [-] \quad (12)$$

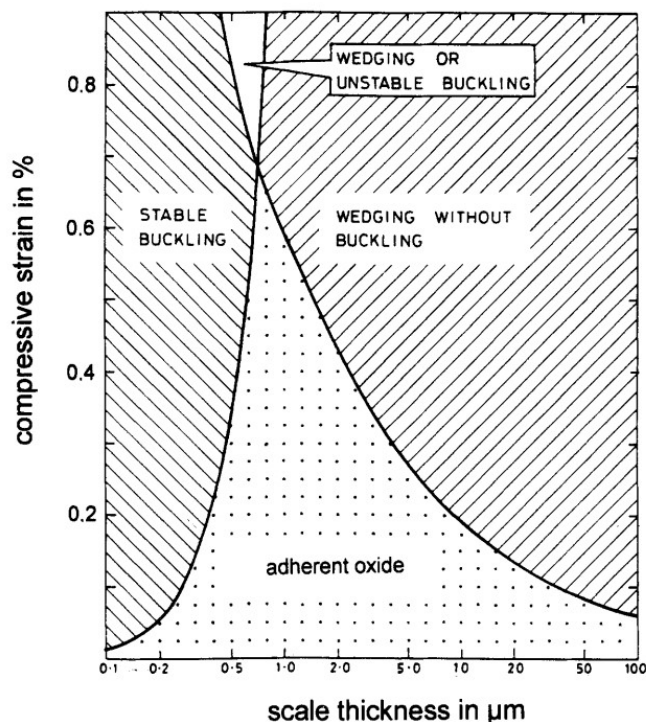
Pro práci potřebnou k vytvoření lomové plochy mezi vrstvami pro odloupení je platný následující vztah [33]:

$$\gamma_o = \gamma_i \left( 1 + \frac{0,1 E}{\gamma_i} \cdot \frac{r}{\lambda_v} \right) \left( \frac{A_0 - A_{sep}}{A_0} \right) [J/m^2] \quad (13)$$

Kde

$\gamma_i$	<i>Práce potřebná k vytvoření lomové plochy skrz oxid</i> [J/m <sup>2</sup> ]	
$\lambda_v$	<i>Délka vlny drsnosti povrchu</i>	[m]
$A_o$	<i>Celková plocha oxidických vrstev</i>	[m <sup>2</sup> ]
$A_{sep}$	<i>Plocha oddělených oxidických vrstev</i>	[m <sup>2</sup> ]

Pro zjištění mechanismu poškození oxidických vrstev namáhaných na tlak, byl empiricky sestaven diagram znázorněný na obrázku 21. [30]



Obrázek 21 –Diagram mechanismů poškození oxidických vrstev při namáhání vrstev na tlak pro chromové oxidické vrstvy oceli 20Cr-25Ni-Nb [30]

## Napětové charakteristiky v oxidických vrstvách v závislosti na geometrii

Geometrie oxidických vrstev vzhledem k umístění na trubce je důležitý faktor nezbytný k posuzování napětí vrstev. Tento problém se nejčastěji řeší ve výměnících tepla nebo kotlích [33].

Předpokládejme stejné rozložení oxidických vrstev jako u materiálu ČSN 17 119 – ocel/  $\text{FeCr}_3\text{O}_4$ /  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . [33] Teplotní roztažnosti v tomto uspořádání se zvyšují, kdy  $\alpha_{\text{ocel}} < \alpha_{\text{FeCr}_3\text{O}_4} < \alpha_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  což mezi vrstvami vytváří napětí během ochlazování [33].

- *Konvexní geometrie oxidických vrstev* – umístění vrstev vně trubky – jsou schematicky vyjádřeny na obrázku 22 (a), kde jsou i zaznamenány průběhy napětí oxidickými vrstvami pro radiální  $\sigma_r$  a tečné  $\sigma_t$  napětí [33]. Tečné  $\sigma_{t,ox}$  a axiální  $\sigma_{a,ox}$  napětí jednotlivých vnějších vrstev můžeme vypočítat jako [33]:

$$\sigma_{t,ox} = \sigma_{a,ox} = \frac{E_{ox}}{1 - \nu} \Delta T \left( \frac{\alpha_m - \alpha_{ox}}{1 - \alpha_{ox} \Delta T} \right) [MPa] \quad (14)$$

kde

$\alpha_m$	<i>Mezní koeficient tepelné roztažnosti</i>	$[C^{-1}]$
$\alpha_{ox}$	<i>Koeficient tepelné roztažnosti oxidu</i>	$[^{\circ}C^{-1}]$
$\Delta T$	<i>Teplotní rozdíl (ochlazování)</i>	$[^{\circ}C]$

Radiální napětí  $\sigma_r$  pro přechod ocel/oxid je vyjádřeno rovnicí [33]:

$$\sigma_{r,me/ox} = - \frac{E_{ox} \Delta T (\alpha_{ox} - \alpha_{me})}{2(1 - \nu_{ox})} \left( \frac{d}{R} \right) [MPa] \quad (15)$$

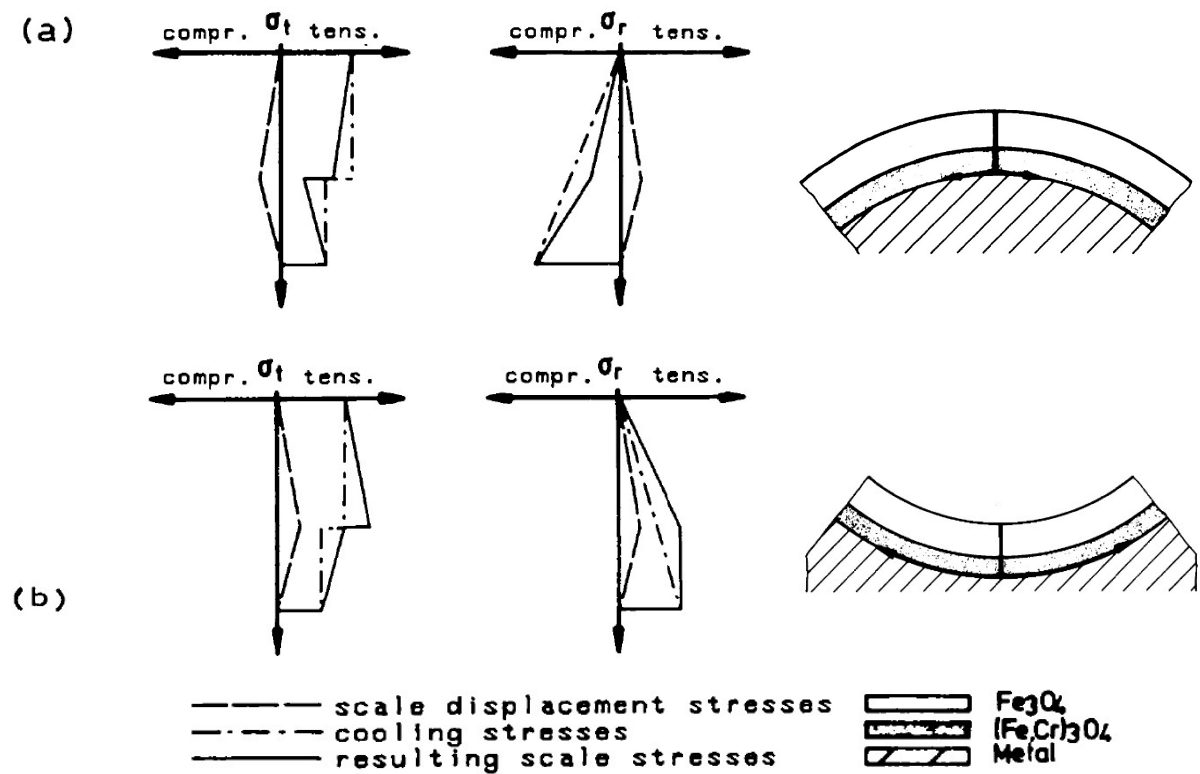
kde

$\alpha_{me}$	<i>Koeficient tepelné roztažnosti oceli</i>	$[C^{-1}]$
$\nu_{ox}$	<i>Poissonovo číslo oxidu</i>	$[-]$
$R$	<i>Radius zakřivení vrstvy</i>	$[m]$

Tečná napětí této geometrie působí na vrstvy tlakem, zatímco v radiálním směru působí tahově. Na axiální napětí v rovné trubce nemá zakřivení vrstev vliv [33].

- *Konkávní geometrie oxidických vrstev* – umístění vrstev uvnitř trubky – podle průběhu napětí zobrazených na obrázku 22 (b) ochlazování vrstev vede k vytvoření tečného, axiálního a radiálního napětí [33]. Tečná a radiální napětí ve

vrstvách jsou tahová. Pro výpočet napětí na vnitřních oxidických vrstvách mohou být použity stejné vztahy jako pro výpočet napětí na vnějších vrstvách [33].

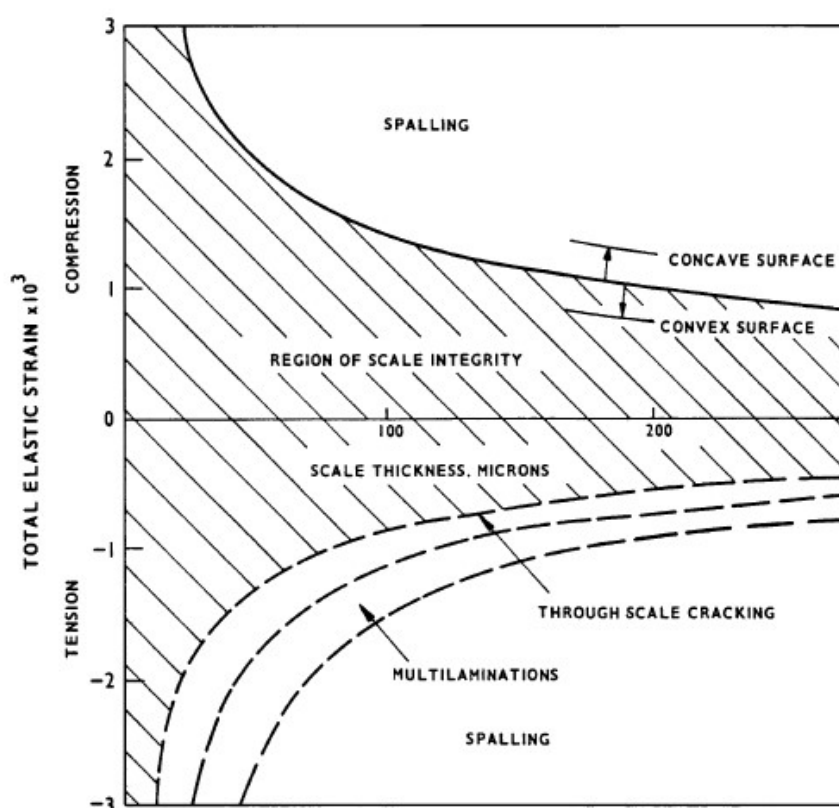


Obrázek 22 – Napěťové charakteristiky v oxidických vrstvách v závislosti na geometrii [36]

*a* – konvexní (vně trubky), *b* – konkávní (uvnitř trubky)

### 3.3. Advanced Oxide Scale Failure Diagram

Pro posuzování chování oxidických vrstev při jejich namáhání v závislosti na jejich tloušťce byl vytvořen *diagram poškození oxidických vrstev (Oxide scale failure diagram)* [33], který vychází z analytických vztahů předchozí kapitoly. Horizontálně je diagram rozdělen na dvě části – vliv přetvoření při namáhání oxidických vrstev tlakem a namáhání oxidických vrstev tahem. Vyšrafovaná oblast diagramu vyznačuje oblast soudržnosti vazby a nevyšrafovaná oblast znázorňuje mechanické poškození oxidických vrstev a mechanismus oddělení [33]. Poloha mezních křivek diagramu je závislá na geometrii vrstev nebo na jejich předpokládaném porušení [33].

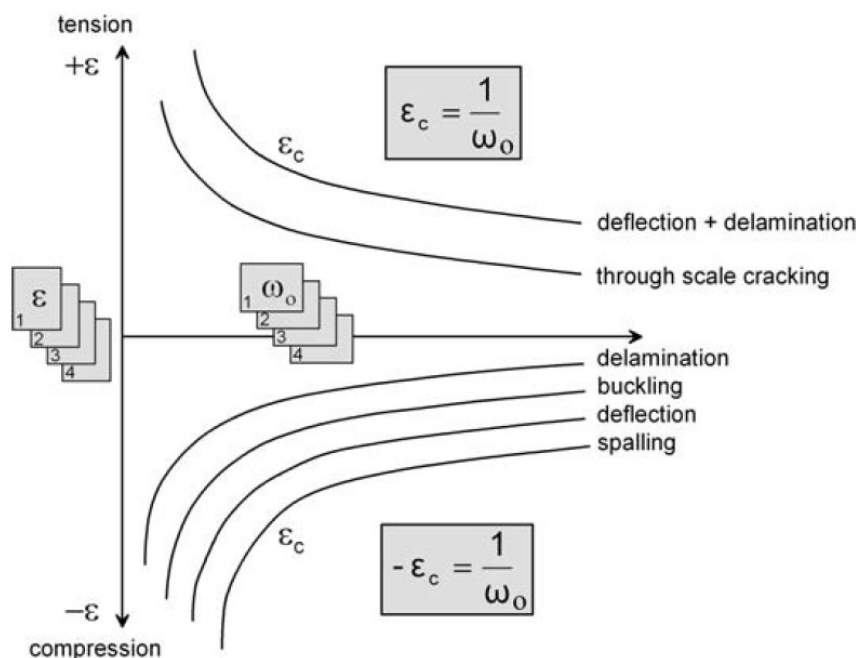


Obrázek 23 – Diagram mechanismu poškození oxidických v závislosti přetvoření na tloušťce oxidických vrstev [33]

#### Advanced Oxide Scale Failure diagram

*Advanced Oxide Scale Failure diagram (pokročilý diagram poškození oxidických vrstev)* je detailnější znázornění klasického diagramu [33]. Pokročilý diagram poškození oxidických vrstev se sestavuje pro daný materiál (oxidické vrstvy) v několika krocích posouzení celkového přetvoření vrstev na materiálu a vlastností oxidických vrstev [33].

V obrázku 24 je na svislé ose znázorněno celkové přetvoření  $\varepsilon$  a na vodorovné ose parametry vrstvy  $\omega$  [33]



Obrázek 24 – Schematické znázornění Pokročilého diagramu porušení oxidických vrstev [30]

#### - Přetvoření $\varepsilon$

Celkové přetvoření při namáhání oxidických vrstev působí jak v tlaku tak tahu a v diagramu jsou označovány jako  $\varepsilon$  [33]. Toto přetvoření je získáno součtem 4 a více nižších přetvoření, které se vypočítávají v jednotlivých krocích [33]. Celkové přetvoření může být srovnáno s kritickými hodnotami přetvoření, které vrstva může snést před jejím porušením [33]. Pro odhadnutí kdy a jak se vrstva poruší slouží křivky vyjádřené v obrázku 24.

Celkové přetvoření  $\varepsilon$  je součet všech přetvoření působících ve vrstvě. Tato jednotlivá přetvoření se analyticky vypočítají příslušnými vztahy. (více ref [33])

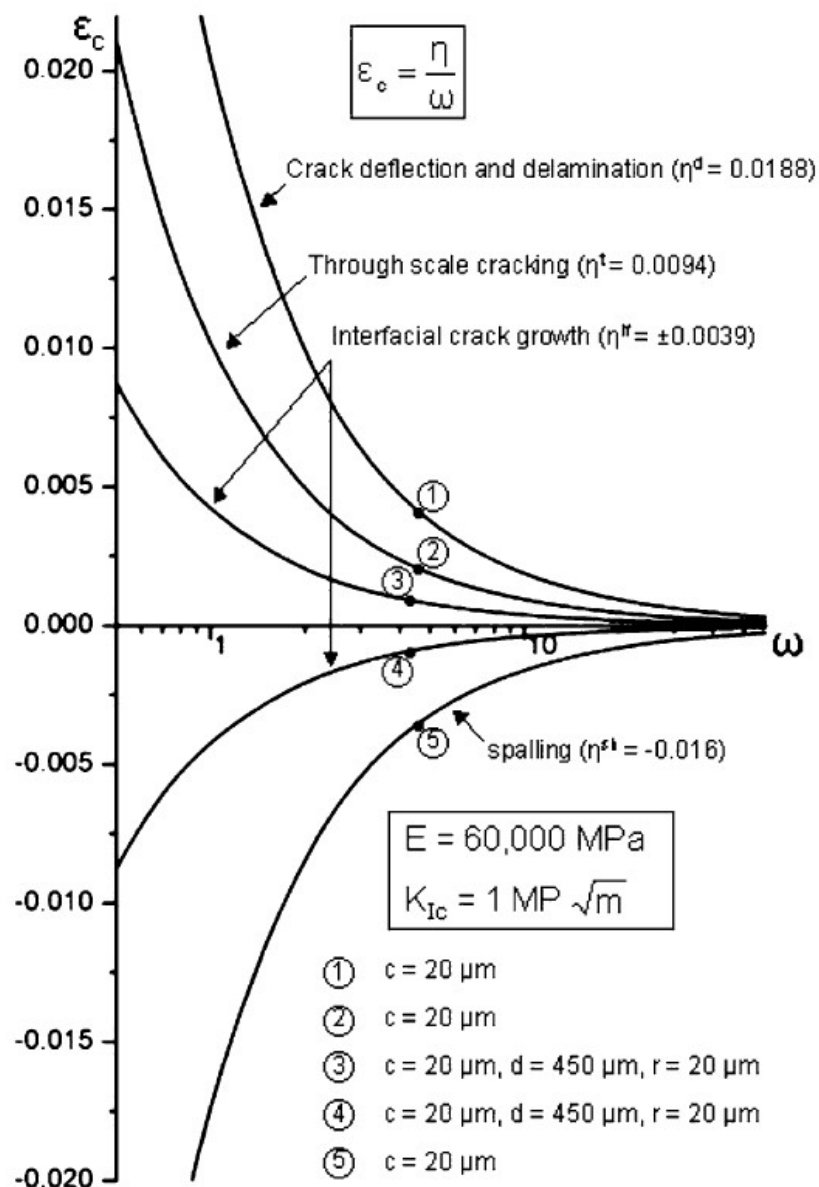
$$\varepsilon = \varepsilon_{ext} + \varepsilon_{ther} + \varepsilon_{grow,int} + \varepsilon_{grow,geo} - \varepsilon_{creep} - \varepsilon_{pseudo} \quad (16)$$

kde

$\varepsilon_{ext}$	Přetvoření vzniklé mechanickým působením na vrstvu	[-]
$\varepsilon_{ther}$	Přetvoření vzniklé teplotní roztažností vrstev	[-]
$\varepsilon_{grow,int}$	Přetvoření vzniklé vnitřní tvorbou oxidu	[-]
$\varepsilon_{grow,geo}$	Přetvoření vzniklé tvorbou oxidů vzhledem ke geometrii	[-]
$\varepsilon_{creep}$	Přetvoření vzniklé creepem	[-]
$\varepsilon_{pseudo}$	Přetvoření vzniklé pseudoplastickou deformací	[-]

- *Parametr vlastností oxidické vrstvy*

Tento parametr sumarizuje všechny efekty procesu, ve kterém je vrstva tvořena jako třeba tloušťka vrstvy nebo vliv porozity na pevnost vrstvy [33]. Dále je  $\omega$  závislé na způsobu poškození oxidické vrstvy, youngově modulu a součiniteli intenzity napětí [33].



Obrázek 25 – AOFM založený na „typických“ hodnotách pro železité oxidické vrstvy. Body očíslované v diagramu korespondují s následujícími stavy: (1) – vytvoření trhliny a počátek odlupování oxidu příčným praskáním vrstvy, (2) – příčné praskání vrstvy vrstvou  $c = 20 \mu\text{m}$  (3), (4) – počátek růstu mezivrstvé trhliny počíná v defektu  $c = 20 \mu\text{m}$  na hranici vrstvy ocel/oxid, která má tloušťku  $450 \mu\text{m}$  a drsnost mezivrstvy  $40 \mu\text{m}$ , (5) – Odlupování vrstvy indukované místním smykovým poškozením na defektu v hloubce  $c = 20 \mu\text{m}$  [33]

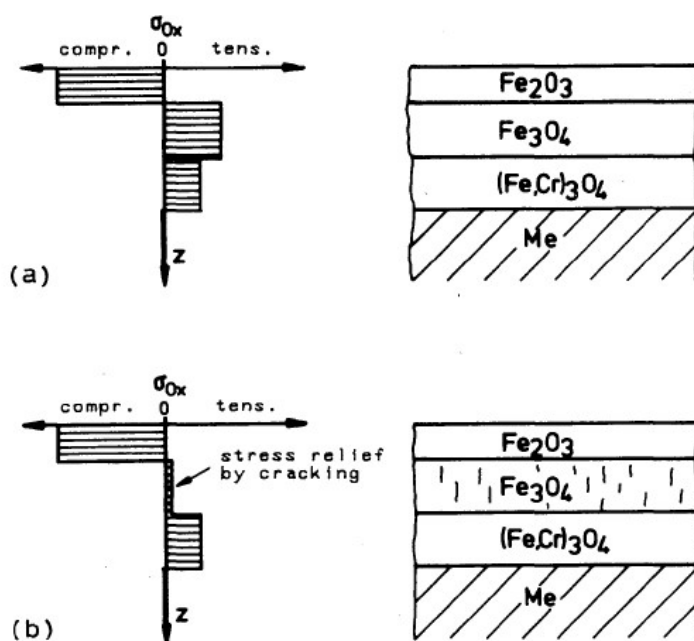
### 3.1. Hodnocení napětí ve více vrstvách

Určení roviny odloučení ve vícevrstvých systémech je v podstatě závislé na soudržných silách. Navíc jsou zde další aspekty, které jsou vysvětleny v následující situaci [36].

Při *ochlazování* chromové oceli z 600 °C na pokojovou teplotu dochází ke zvýšení tlakových napětí ve vnější hematitické vrstvě, zatímco ve vnitřních vrstvách (magnetit a chromit) vzniká napětí tahové [36]. Po chvíli dalšího ochlazování se hematická vrstva zvětšuje natolik, že způsobuje tlakové napětí v celé oxidační vrstvě. Primárně se vrstvy oddělují na hranici chromit/oxid, ale po delší době provozu (oxidace) se vytváří praskliny mezi vrstvami magnetit/hematit zapříčiněné nárůstem magnetické vrstvy [36].

Další jev, který je dobré zmínit, je cyklické ohřívání materiálu [36]. V tomto procesu se v magnetitické vrstvě tvoří mikrotrhlíky, jako důsledek uvolnění vnitřního napětí ve vrstvě [36]. U vrstvy s touto morfologií je třeba počítat s jinými mechanickými vlastnostmi, než u vrstev vzniklých za konstantního ohřevu [36]. Mikrotrhlíky snižují pevnost vrstvy, a proto se zpravidla odlupují vrstvy na pomezí magnetit/hematit nebo chromit/magnetit [36].

Průběh napětí jednotlivých oxidických vrstev v obou stavech je znázorněn na obrázku 26.



Obrázek 26 – Průběh napětí jednotlivých oxidických vrstev: a konstantní ochlazování, b – cyklické ochlazování (mikrotrhlíky a šipka zvýrazňující pokles napětí díky jejich vzniku) [36]



## 4. Výpočtové modely a analýzy za pomoci MKP

K analýze mechanických vlastností oxidických vrstev byl využit software ANSYS Workbench. Toto prostředí sdružuje široké spektrum pokročilých technologií použitých v simulačních programech od společnosti ANSYS.

### 4.1. Vstupní podmínky

V této kapitole jsou uvedeny hodnoty, které byly potřebné pro nastavení modelu v programu ANSYS Workbench.

#### **Materiál**

Ocel ČSN EN 17 119 (P91)

#### **Geometrie**

Trubka DN 45x10,8

#### **Materiálové vlastnosti**

Mechanické vlastnosti oceli jsou uvedeny v materiálovém listu, který je přílohou této práce.

Některé mechanické vlastnosti oxidů byly do programu zapsány jako funkce závislé na teplotě.

<i>Parametr</i>			
<i>Koeficient tepelné roztažnosti</i>	$\alpha$	$[10^{-6} K^{-1}]$	$\alpha(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2}$ (viz Tabulka 5)
<i>Součinitel tepelné vodivosti</i>	$\lambda$	$[W/(m \cdot ^\circ C)]$	$\lambda(T) = 1 + 7,833 \cdot 10^{-4} T$
<i>Youngův modul pružnosti</i>	$E$	$[MPa]$	$E(T) = E_{ox}(1 + (-4,7 \cdot 10^{-4}) \cdot (T - 25))$

Další mechanické vlastnosti oxidických vrstev jsou uvedeny v tabulce 4.

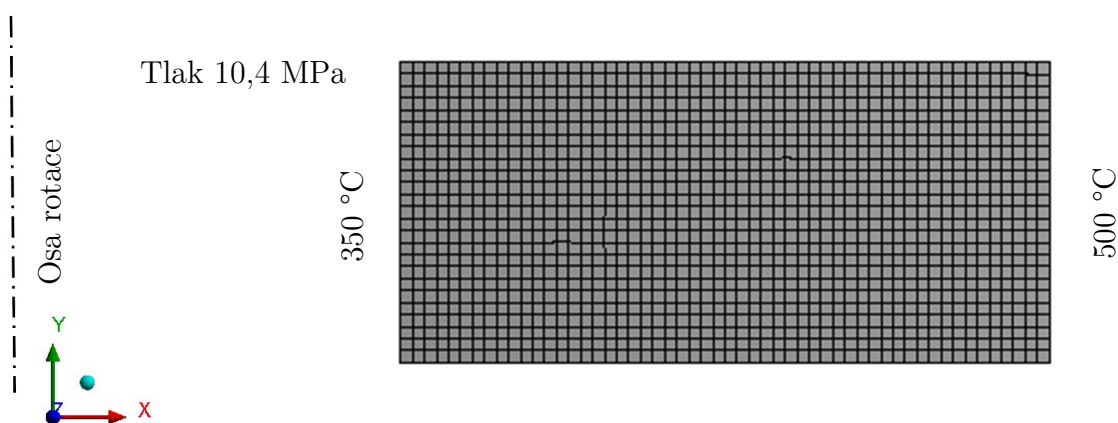
## 4.2. Model s jednou vrstvou

Pro zjištění správného nastavení modelu byl vytvořen model samostatné vrstvy. Tento model se poté porovnal s výsledky z analytického výpočtu.

### Vlastnosti modelu

- 2D axisymetrický model
- Lineární elastická analýza

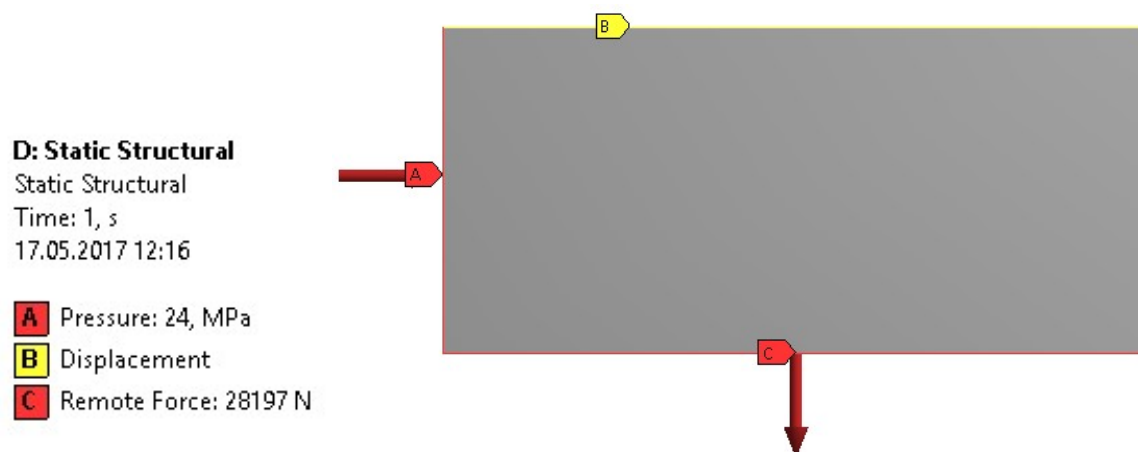
### Model a okrajové podmínky



Obrázek 27 – Výpočtový model s okrajovými podmínkami a sítí

### Okrajové podmínky modelu

- Vnitřní tlak 24 MPa
- Vnější tlak 0 MPa
- Teplota na vnitřním povrchu trubky 350 °C
- Teplota na vnějším povrchu trubky 500 °C



Obrázek 28 – okrajové podmínky jednovrstvého modelu

Silová vazba „*Remote Force*“ byla aplikována na remote point pro vyjádření působení tlaku v podélném směru (rovnoběžném s osou). Následně byly zajištěny stejné posuvy uzlů na ploše C (v obrázku 20) pomocí funkce „*coupled*“ tak, aby bylo zajištěno rovnoměrné roztážení modelu (pro předpoklad nekonečně dlouhého potrubí).

## Výsledky MKP analýz

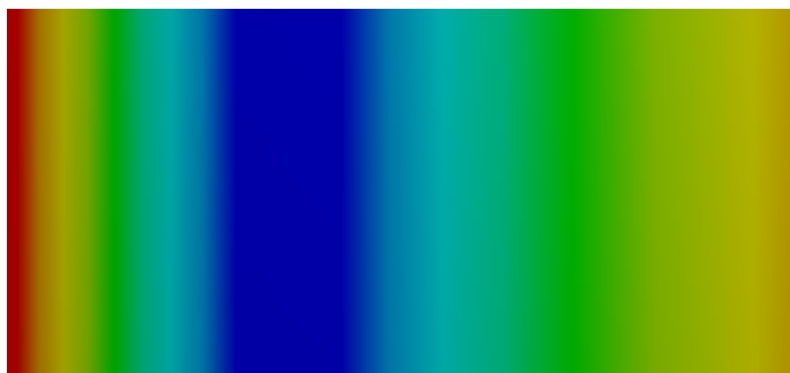
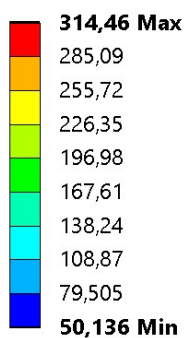
### D: Static Structural

Figure

Type: Stress Intensity

Unit: MPa

Time: 1



Obrázek 29 – Intenzita napětí ve vrstvě

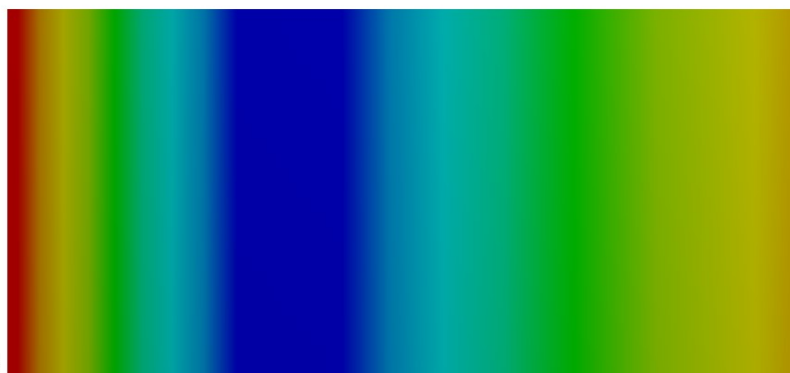
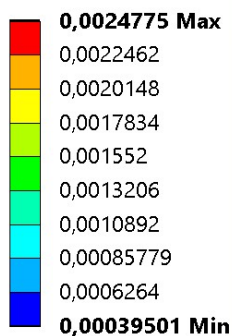
### D: Static Structural

Figure

Type: Elastic Strain Intensity

Unit: mm/mm

Time: 1



Obrázek 30 – Intenzita elastického petvoření

**D: Static Structural**

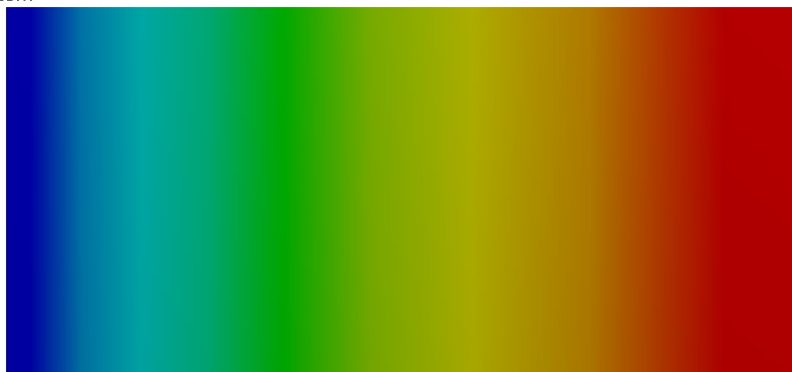
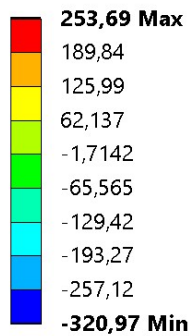
Figure

Type: Normal Stress(Z Axis)

Unit: MPa

Global Coordinate System

Time: 1



*Obrázek 31 – Průběh napětí v ose Z*

**D: Static Structural**

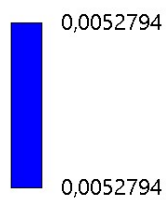
Figure

Expression:  $\epsilon_{ptoy} + \epsilon_{pthy}$

Time: 1

Max: 0,0052794

Min: 0,0052794



*Obrázek 32 – Elastické přetvoření v ose Y*

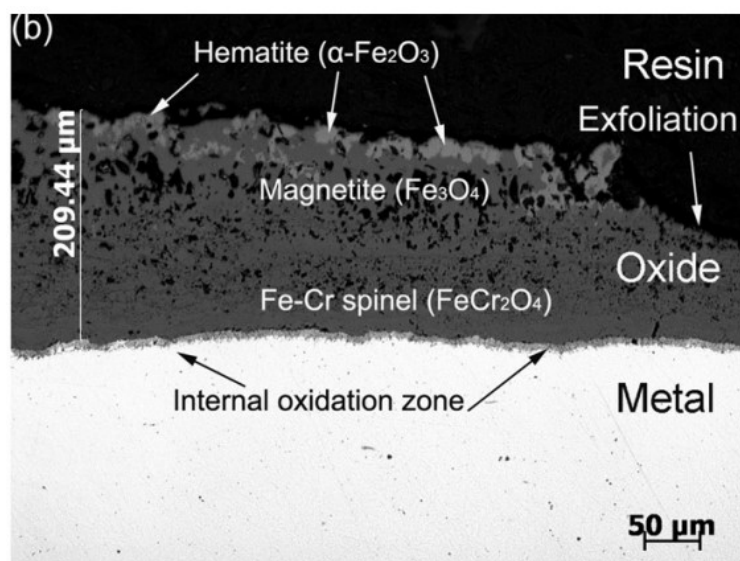
### 4.3. Model se dvěma vrstvami

Po ověření správnosti funkčnosti modelu s jednou vrstvou bylo přistoupeno vytvoření modelové situace pro simulaci materiálu s jednou rovnoměrnou oxidickou vrstvou na vnitřním povrchu trubky.

Z literatury [16] byla zvolena tloušťka oxidické vrstvy typická pro simulované podmínky.

#### Parametry vrstvy

- Materiál –  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$
- Tloušťka vrstvy – 200  $\mu\text{m}$



Obrázek 33 – Snímek výbrusu materiálu T91 s oxidickými vrstvami [16]

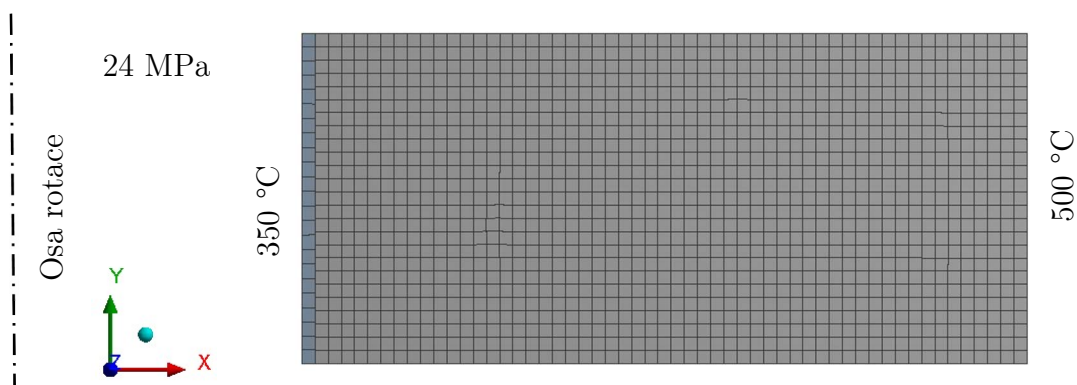
#### Vlastnosti modelu

- Kontakt mezi vrstvami „bonded“
- 2D axisymetrický model
- Lineární elastická analýza (elastoplastický materiál bez zpevnění)

Jelikož je oxidická vrstva velmi křehká a nelze dohledat elastoplastické vlastnosti oxidické vrstvy, byl pro oxidickou vrstvu využit materiálový model lineárně elastický [4]

Pro základní materiál byl využit materiálový model bilineární (elastoplastický bez zpevnění)

## Model a okrajové podmínky



Obrázek 34 – Výpočtový model s okrajovými podmínkami a sítí

## Okrajové podmínky modelu

- Vnitřní tlak 24 MPa
- Vnější tlak 0 MPa
- Teplota na vnitřním povrchu trubky 350 °C
- Teplota na vnějším povrchu trubky 500 °C

### G: Static Structural

Static Structural

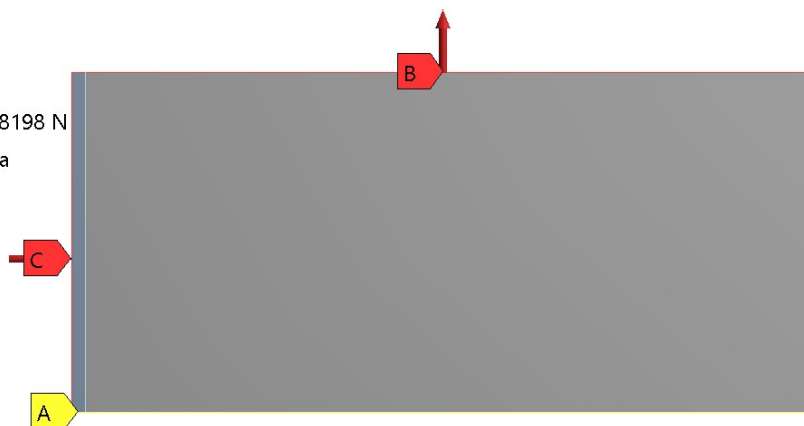
Time: 1, s

17.05.2017 16:15

**A** Displacement

**B** Remote Force: 28198 N

**C** Pressure: 24, MPa



Obrázek 35 – okrajové podmínky jednovrstvého modelu

Silová vazba „Remote Force“ byla použita pro vyjádření působení tlaku v podélném směru (rovnoběžném s osou). Pro rozložení napětí v materiálu byla použita funkce „coupeled“.

## Výsledky MKP analýz

### G: Static Structural

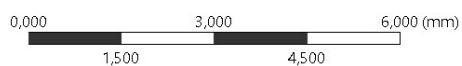
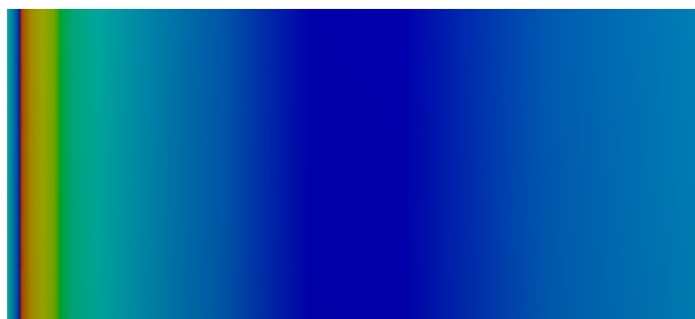
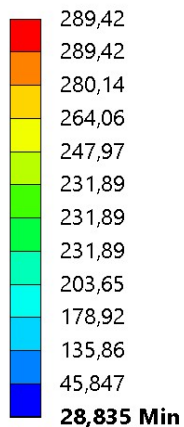
Figure

Type: Stress Intensity

Unit: MPa

Time: 1

18.05.2017 10:44



Obrázek 36 – Celková intenzita napětí ve vrstvě  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$

### G: Static Structural

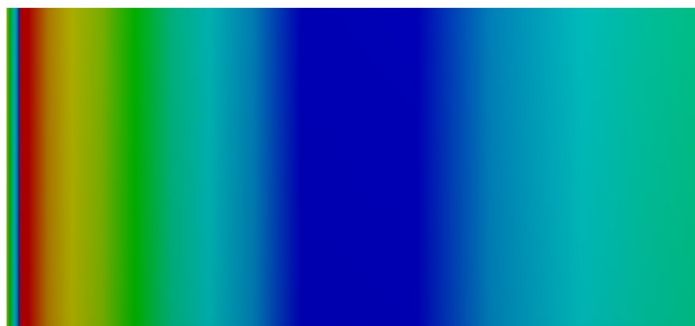
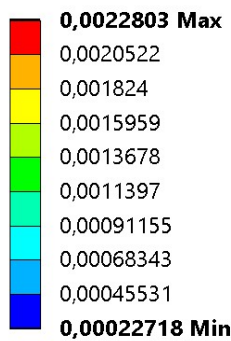
Figure 2

Type: Elastic Strain Intensity

Unit: mm/mm

Time: 1

18.05.2017 10:45



Obrázek 37 – Celková intenzita přetvoření vrstvy  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$

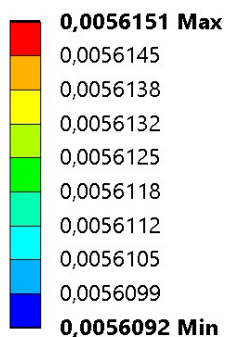
**G: Static Structural**

Figure 2

Expression: eptoy+epthy

Time: 1

18.05.2017 10:48

Obrázek 38 – Celkové přetvoření v ose  $Y$  vrstvy  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ **Ověření pomocí analytických vztahů**

Kritické přetvoření pro vrstvu bylo vypočítáno ze vztahu rovnice (4).

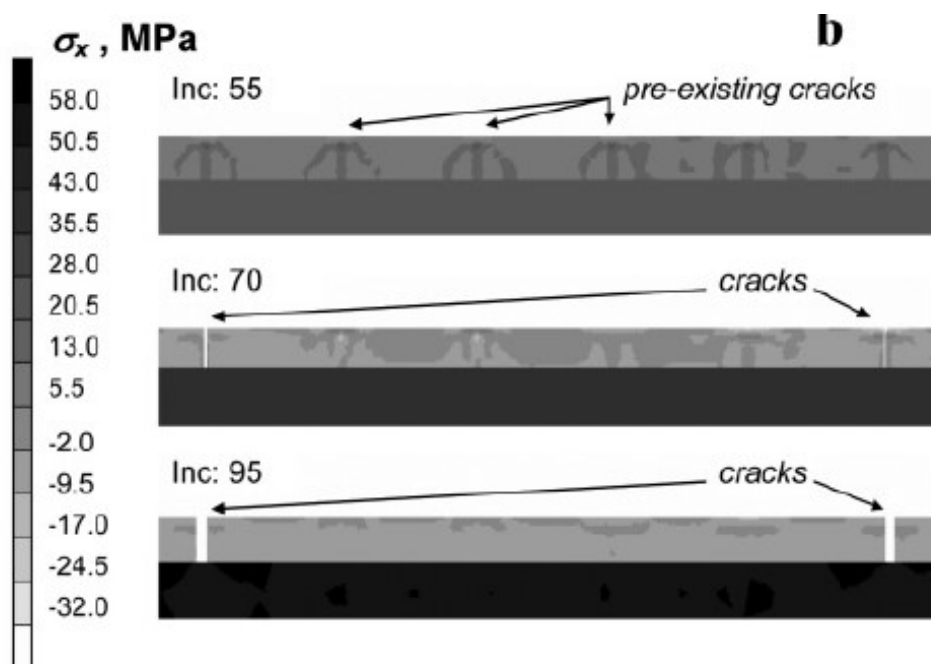
Tabulka 7 – analytické ohledání oxidických vrstev

		$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
$\gamma_o$	Práce potřebná k vytvoření lomové plochy skrz oxid pro daný oxid $[\text{J}/\text{m}^2]$	5,8	6	4,5
$E_{ox}$	Youngův modul pružnosti pro danou oxidickou vrstvu v teplotě $500\text{ }^\circ\text{C}$ $[\text{MPa}]$	151 955	87 580	121 265
$c$	Délka povrchové praskliny $[\mu\text{m}]$	1	1	1
$\varepsilon_c$	Kritické přetvoření vrstvy $[-]$	<b>0,004288</b>	-	<b>0,004228</b>

**Zhodnocení dílčích výsledků**

Chování modelu se dvěma vrstvami –  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  a ocelí – se shoduje s modelovou situací v literatuře [4]. Na obrázku 39, stejně jako na obrázku 40, jsou znázorněna místa s oblastí vyššího napětí. Tato místa jsou hodnocena jako iniciace prasklin v materiálu.





Obrázek 39 – Postup modelování při simulaci oxidických vrstev [4]

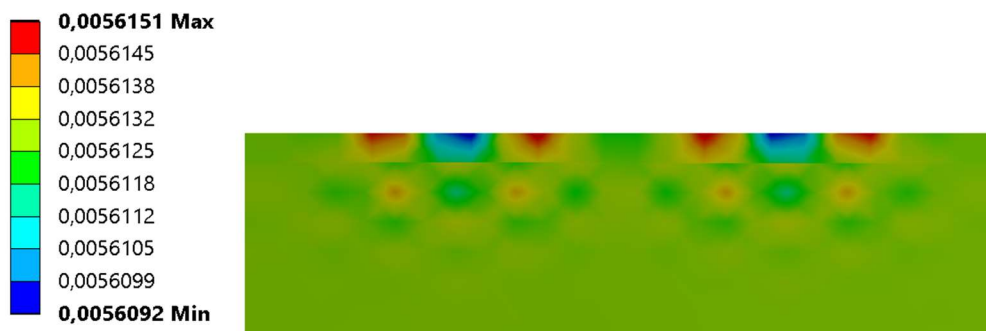
#### G: Static Structural

Figure

Expression: EPTTy

Time: 1

18.05.2017 10:51



Obrázek 40 – Detail celkového přetvoření v ose Y vrstvy  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$

Oxidická vrstva je podle modelu namáhána na tah. Maximální přetvoření v oxidické vrstvě  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  je podle modelové simulace  $\epsilon_{c,M} = 0,005615$ , zatím co z analytického výpočtu je pro materiál  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$   $\epsilon_{c,A} = 0,004288$ . Z této závislosti tedy vychází, že na oxidické vrstvě dojde k porušení příčným praskáním vrstvou (through scale cracking). Pro úplnou správnost a věrohodnost výsledků by bylo potřeba udělat důkladné experimentální ohledání.

## Predikce vývoje oxidických vrstev

Dalším krokem simulace oxidické vrstvy je vytvoření vícevrstvého modelu, kdy je potřeba předpovědět další chování vrstvy při provozních podmínkách.

### - Vrstva $\text{FeCr}_2\text{O}_4$

Z rovnice (7) byla vyjádřena závislost, kdy energie na povrchu musí být vyšší, než  $1,16 \text{ J/m}^2$ , aby se trhlina šířila mezi vrstvou a ocelí a pokračovala dál odlupováním vrstvy (viz. rovnice (7)). Simulace rozprostření energie ve vrstvě je znázorněna v následujícím obrázku.

#### G: Static Structural

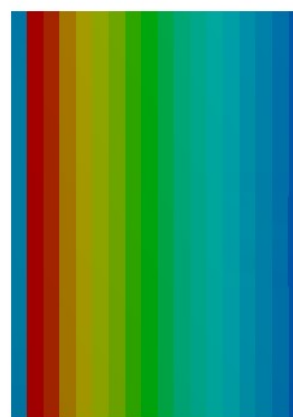
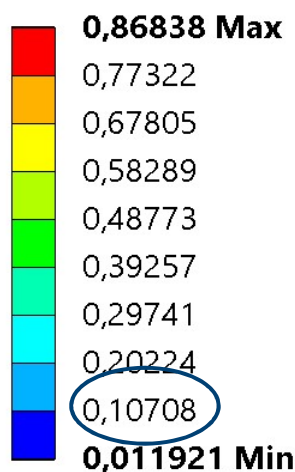
Strain Energy 2

Type: Strain Energy

Unit: mJ

Time: 1

19.05.2017 18:05



Obrázek 41 – Energie v oxidické vrstvě  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  
vyvolávající tahové namáhání

### Kritická energie pro šíření trhliny $\gamma_{if}$

-  $\gamma_{if} = 0,2 * 5,8 = \underline{1,16 \text{ J/m}^2}$

### Maximální energie ve vrstvě

-  $0,10708 \text{ mJ} \Rightarrow \underline{0,45 \text{ J/m}^2}$

tedy

$$\mathcal{K}_{if} > \mathcal{V}$$

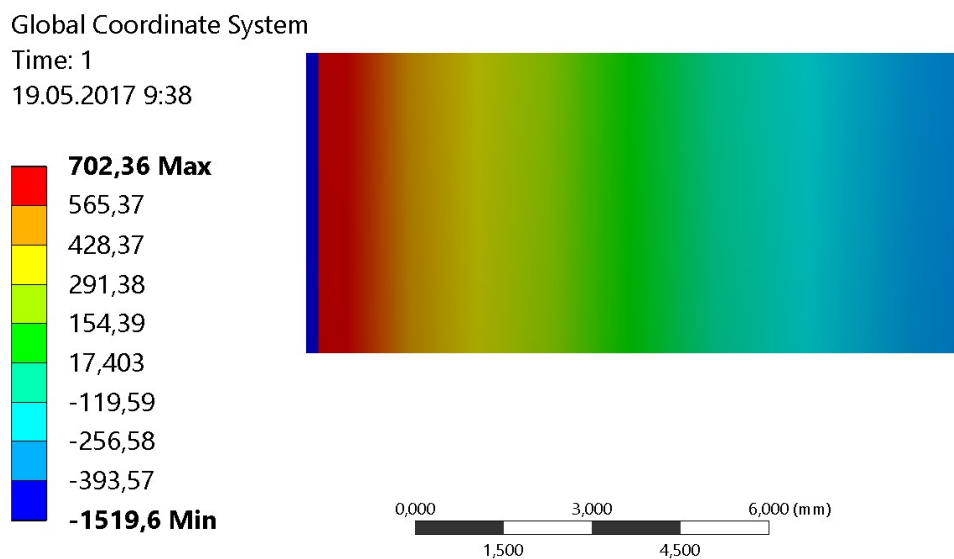
Což znamená, že se trhlina nebude šířit po hranici ocel/oxid a zůstane jen ve fázi mikrotrhlinek.

Tyto výsledky korespondují s výsledky literatury [16]. Výsledky a dedukce jsou pouze orientační. Pro úplnou správnost a věrohodnost výsledků by bylo potřeba dále provést důkladné experimentální ověření.

#### - Vrstva $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Pro predickci chování vrstvy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  byl ve stejném modelu pozměněn materiál vrstev na  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Z výsledků na obrázku 42 vychází, že vrstva  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  je namáhána na tlak (záporná hodnota napětí ve vrstvě), což koresponduje s informacemi podle [16]. U této vrstvy tedy budeme předpokládat porušení vrstvy vlivem tlakového namáhání. Podle informací [16] se bude předpokládat porušení vrstvy *nafouknutím (buckling)*.



Obrázek 42 – Napětí oxidické vrstvy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  v ose Y znázorňující tlakové namáhání oxidické vrstvy (záporná hodnota napětí) v MPa

#### 4.4. Model porušení oxidických vrstev

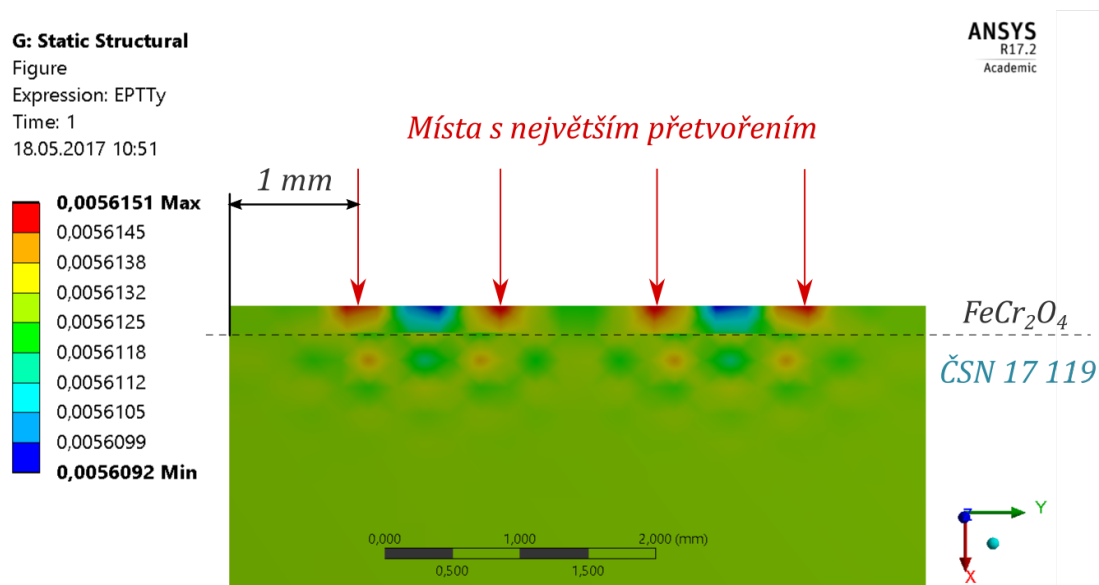
Pro vytvoření geometrie porušených oxidických vrstev byl vytvořen model v programu CAD software SOLIDWORKS® 2016. Model byl vytvořen podle informací článku [16], které reprezentuje obrázek 19 této práce. Tato geometrie byla poté importována na platformu ANSYS Workbench, kde byla provedena simulace při provozních podmínkách.

##### Tvorba 2D modelu porušení oxidických vrstev

- Základní geometrie modelu

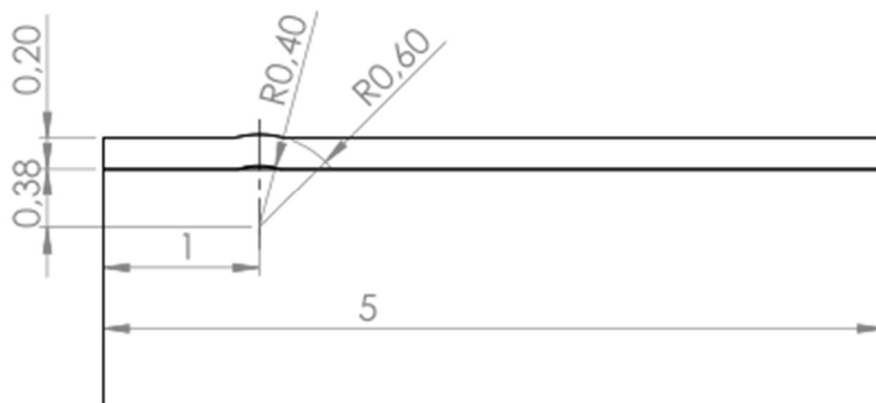
Umístění porušení oxidické vrstvy bylo určeno z předchozí analýzy oxidické vrstvy  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ s předpokladem, že nafouknutí vznikne v místě s největším přetvořením na vrstvě. Vzhledem k absenci elasto-plastických informací oxidů (nepodařilo se je najít v literatuře a jsou celkově těžko změřitelné) byl vytvořen model oxidické vrstvy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  s elastickými lineárními předpoklady.

Na základě výsledků (obrázek 33) byly vytvořeny geometrie již porušených oxidických vrstev (obrázek 34) a byly na nich dále prozkoumány napětí a přetvoření.



Obrázek 43 – Rozmístění pravděpodobných porušení vrstev na modelovém snímku průběhu přetvoření v ose Y

Geometrie modelu byla vytvořena jako plošná 2D geometrie.



Obrázek 44 – Modelování geometrie oxidických vrstev v programu SOLIDWORKS.

Byly zvoleny stejné provozní podmínky, jako u předchozího modelu

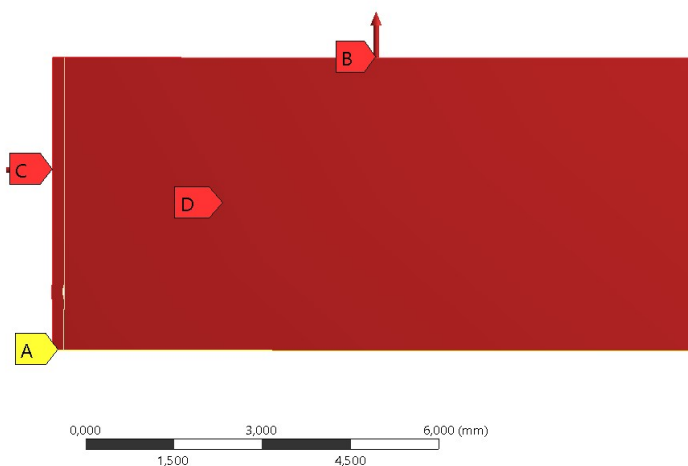
#### G: Static Structural

Static Structural

Time: 1, s

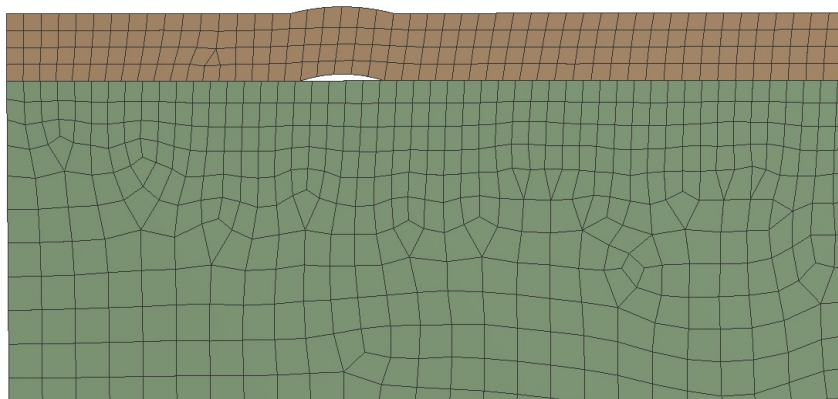
19.05.2017 16:37

- A** Displacement
- B** Remote Force: 28198 N
- C** Pressure: 24, MPa
- D** Imported Body Temperature



Obrázek 45 – Vstupní podmínky modelu s poškozením

#### - Síť modelu MKP



Obrázek 46 – Síť modelu MKP s porušenou vrstvou

## Výsledky MKP analýzy,

### G: Static Structural

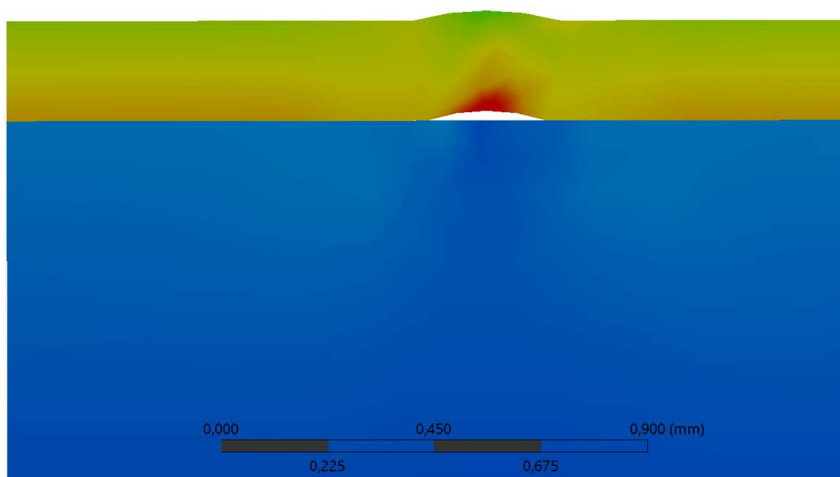
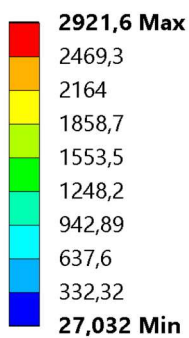
Figure

Type: Stress Intensity

Unit: MPa

Time: 1

20.05.2017 15:26



Obrázek 47 – Celková intenzita napětí ve vrstvě

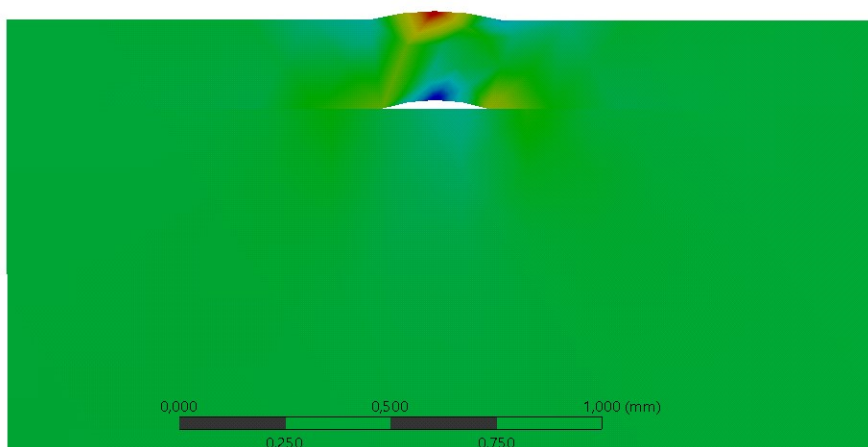
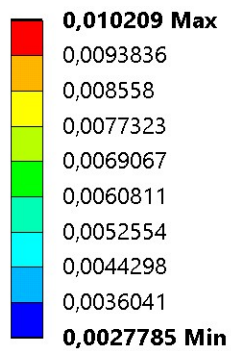
### G: Static Structural

Figure

Expression: EPTTy

Time: 1

19.05.2017 16:28



Obrázek 48 – Přetvoření v ose Y

**G: Static Structural**

Figure 2

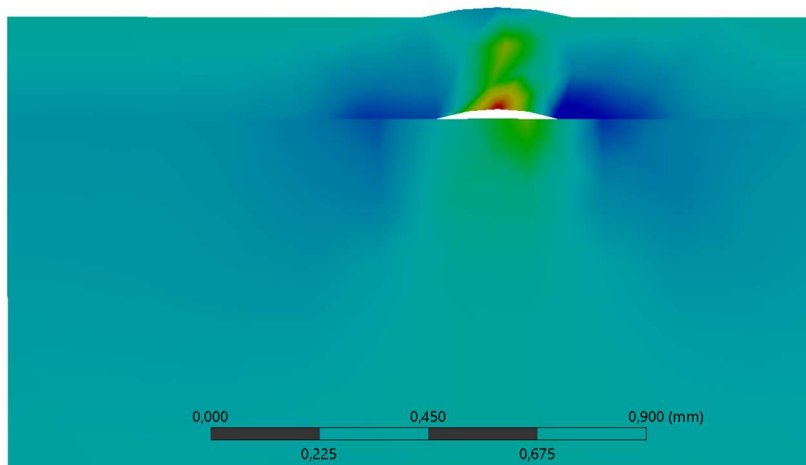
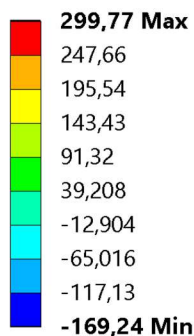
Type: Normal Stress(X Axis)

Unit: MPa

Global Coordinate System

Time: 1

20.05.2017 15:20



*Obrázek 49 – Napětí působící v ose X s viditelnými koncentrátoři napětí*

Na obrázku 48 jsou viditelné koncentrátoři napětí v místech diskontinuit (okrajích porušené části oxidické vrstvy). Tento výsledek koresponduje s předpokladem z [33], tyto analýzy slouží jako návrh pro budoucí ověření chování typických případů poškození oxidických vrstev, ideálně pro vyhodnocení dat z budoucích experimentů pro potřeby úpravy dostupných analytických vztahů.

#### 4.5. Simulace maximálního provozního stavu pro soudržnost oxidických vrstev

Vzhledem k náhlým změnám provozních stavů v energetických procesech (např. výpadek ochlazovacího nebo ohřívacího media) byla v této práci vytvořena modelová situace vlivu změny provozních podmínek na vlastnostech oxidačních vrstev.

##### **Modelová situace – změna teploty media**

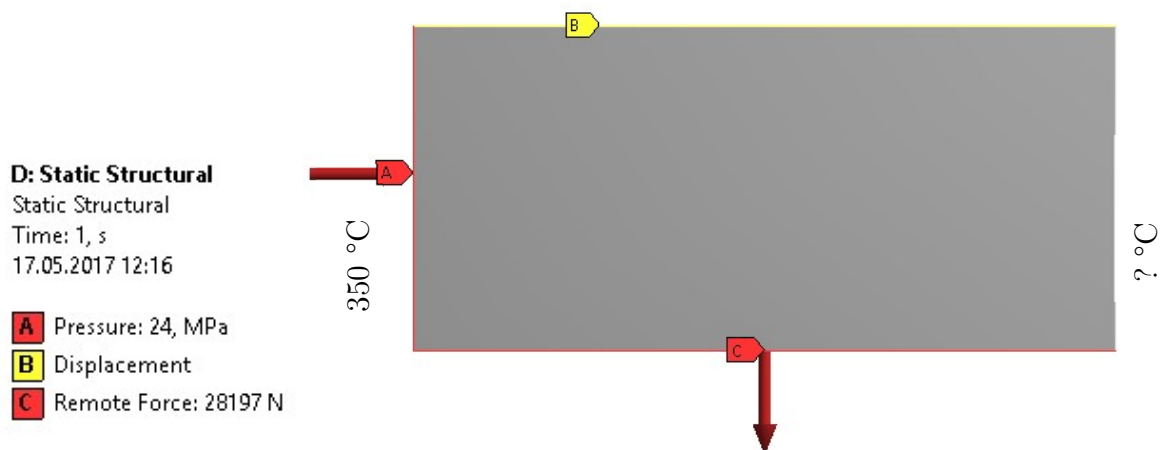
Při náhlých změnách teploty procesních medií je riziko, že se uvolní i vrstva  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , která jinak působí jako ochranná vrstva oceli. Odpadnutí této vrstvy je nežádoucí pro životnost oceli. Dalším problémem je velké množství uvolněných oxidických vrstev do okolí a vysoké znehodnocení nosného media nebo ucpání technologie způsobené zapříčením oxidických vrstev.

##### **- Vytvoření simulace**

Simulace proběhla opět s použitím platformy ANSYS Workbench a za použití geometrie jednoduché oxidické vrstvy  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  na oceli ČSN 17 119.

- Modelová situace  
Náhla změna teploty horkého proudu
- Tlak  
24 MPa
- Podélná síla vyvolaná tlakem  
28,197 kN
- Teplota vnitřní stěny trubky  
350 °C
- Neznámý parametr:  
Teplota vnější stěny trubky





Obrázek 50 – Vstupní podmínky modelové situace

#### - Cíl modelové situace

Cílem modelové situace je teplota stěny, která je kritická pro tuto technologii z pohledu poškození oxidické vrstvy  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

Hledané veličiny jsou celkové přetvoření a energie potřebná k vytvoření lomové plochy nad úroveň jejich kritických hodnot. Hodnoty byly posuzovány podle analytických vztahů pro vytvoření trhliny mezi ocelí a oxidickou vrstvou  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  dle [33]

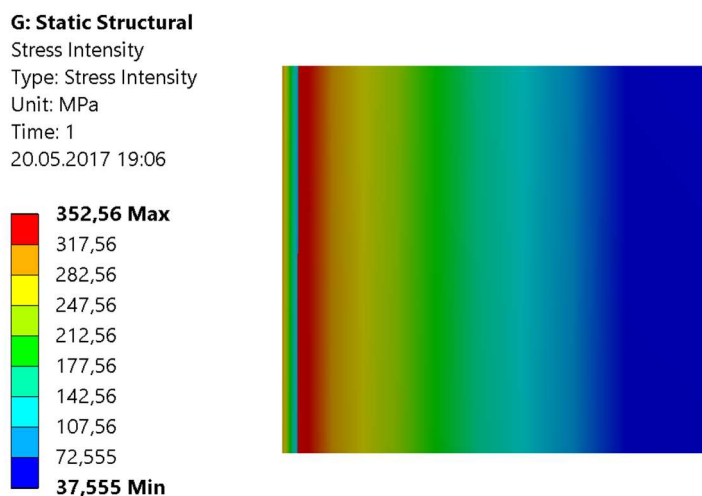
#### - Podmínky pro šíření trhliny na hranici oxid/ocel (analyticky)

$$\varepsilon_{\text{trh}} > \varepsilon_C = 0,004288$$

$$\gamma_{\text{trh}} > \gamma_{\text{if}} = 1,16 \text{ J/m}^2 = 1,16 \cdot 10^{-6} \text{ J/mm}^2 \equiv \underline{1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mJ/mm}^2}$$

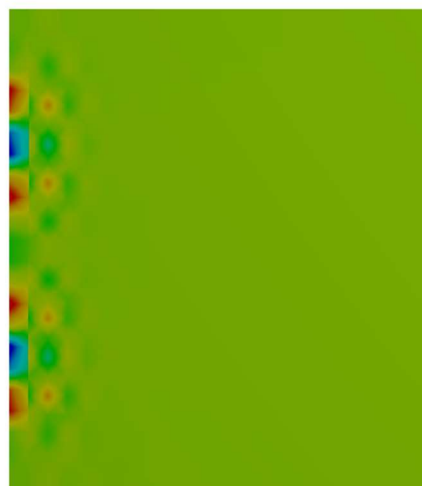
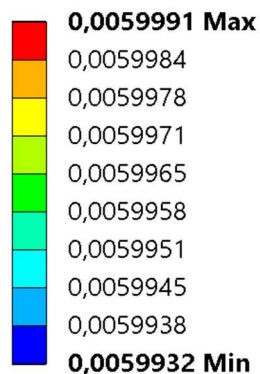
#### Výsledky MKP analýzy

#### - Teplota vnější stěny 550 °C



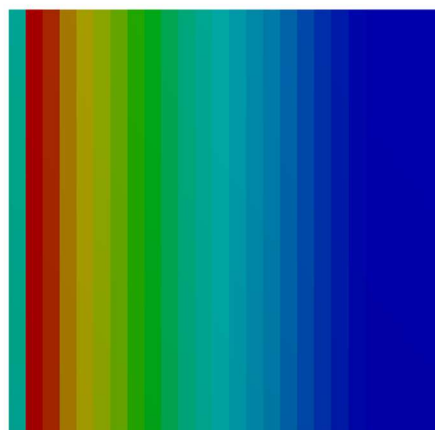
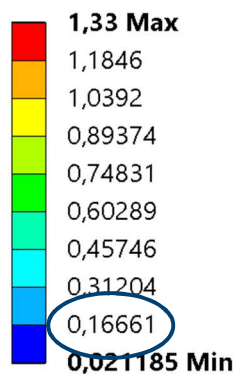
Obrázek 51 – Intenzita napětí ve vrstvě  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , teplota 550 °C

**G: Static Structural**  
 User Defined Result 4  
 Expression: EPTTy  
 Time: 1  
 20.05.2017 19:06



Obrázek 52 – Přetvoření podél osy Y ve vrstvě  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , teplota 550 °C

**G: Static Structural**  
 Strain Energy 2  
 Type: Strain Energy  
 Unit: mJ  
 Time: 1  
 20.05.2017 19:07



Obrázek 53 – Energie přetvoření ve vrstvě  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , teplota 550 °C

$$\varepsilon_{\text{trh},550} = 0,00599 > \varepsilon_{\text{C}} = 0,004288$$

$$\gamma_{\text{trh},550} = 1,103 \cdot 10^{-3} \text{ mJ/mm}^2$$

$$\gamma_{\text{if}} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mJ/mm}^2$$

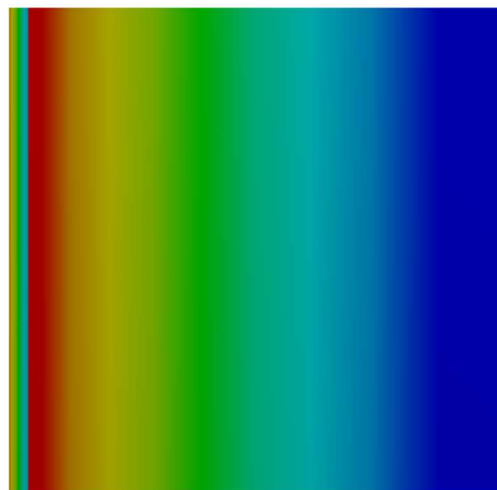
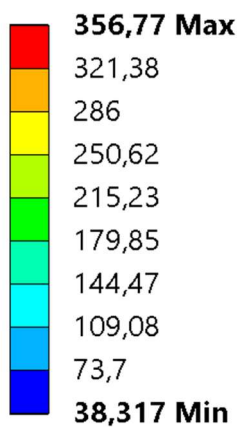
$$\gamma_{\text{trh},550} < \gamma_{\text{if}}$$

Teplota byla postupně zvyšována stejným postupem až do hodnoty 553 °C, kde byla zaznamenána první hodnota překračující kritickou energii potřebnou pro šíření trhliny.

- Teplota vnější stěny 553 °C

**G: Static Structural**

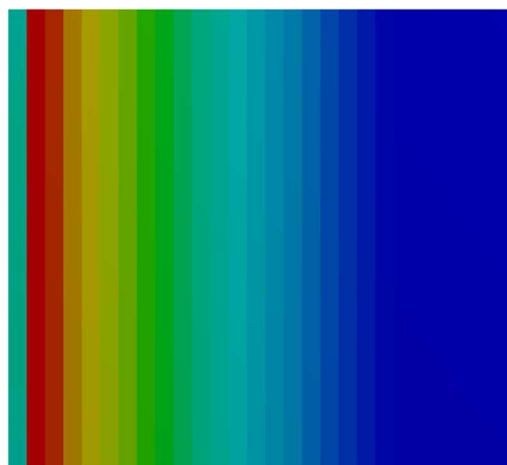
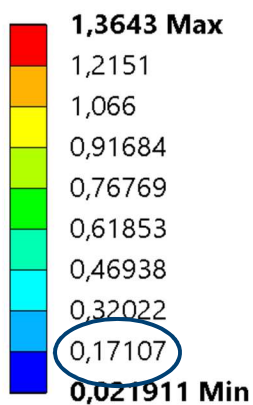
Stress Intensity  
Type: Stress Intensity  
Unit: MPa  
Time: 1  
20.05.2017 21:00



Obrázek 54 – Intenzita napětí ve vrstvě  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , teplota 553 °C

**G: Static Structural**

Strain Energy 2  
Type: Strain Energy  
Unit: mJ  
Time: 1  
20.05.2017 20:59



Obrázek 55 – Energie přetvoření ve vrstvě  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , teplota 553 °C

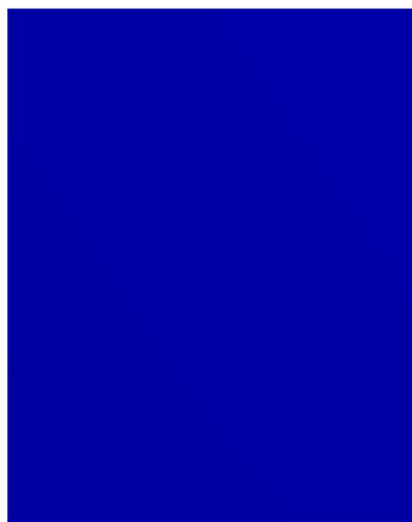
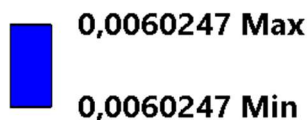
### G: Static Structural

User Defined Result 4

Expression: EPTTy

Time: 1

20.05.2017 21:00



Obrázek 56 – Přetvoření podél osy Y ve vrstvě  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , teplota 553 °C

$$\varepsilon_{\text{trh},553} = 0,00602 > \varepsilon_{\text{C}} = 0,004288$$

$$\gamma_{\text{trh},553} = 1,169 \cdot 10^{-3} \text{ MJ/mm}^2$$

$$\gamma_{\text{if}} = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ MJ/mm}^2$$

$$\gamma_{\text{trh},553} > \gamma_{\text{if}}$$

### Zhodnocení výsledků

Modelová situace: náhlá změna teploty horkého proudu

Při simulaci modelové situace pro náhlou změnu teploty horkého proudu technologie byla zjištěna orientační kritická teplota, při které dojde k praskání oxidické vrstvy na hranici oxid/ocel. Kritická hodnota byla posuzována podle závislosti rovnice (7). Byla hledána kritická hodnota energie potřebné k vytvoření lomové plochy na hranici Oxid/ocel. Tato teplota se hledala postupným zvyšováním teploty vnější stěny trubky v modelu a odečítáním příslušných hodnot až do meze, kdy se přiblížily kritické hodnotě energie potřebné k vytvoření lomové plochy pro oxid  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

Hledaný stav nastal mezi teplotou 552 a 553 °C, kdy hodnota energie ve vrstvě stoupla nad kritickou hodnotu. Kritická teplota pro vznik a šíření trhliny na hranici oxid/ocel je tedy mezi 552 a 553 °C. Tyto výsledky jsou pouze orientační, jejich správnost by bylo třeba ohledat experimentální zkouškou.

## 5. Závěr

Superkritický provoz procesních zařízení klade vysoké nároky na kvalitu materiálu (superkritická tekutina má jiné vlastnosti, než tekutina v podkritickém stavu). Ochrany materiálu před vysokoteplotní korozi se docílí přidáním správných legujících prvků do slitiny (chrom, křemík). Legující prvky mají vliv i na mechanické vlastnosti oceli při vysokých teplotách, a to především zvýšení odolnosti proti creepovému porušení.

Pro simulaci tvorby a poškození oxidických vrstev v superkritickém prostředí byla zvolena feriticko-martenzitická ocel ČSN 17 119. Oxidy tvořící se na této oceli v parním prostředí jsou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .

Oxidická vrstva  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  se tvoří na hranici s ocelí. Nad touto vrstvou roste vrstva  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a na povrchu celé oxidické vrstvy hraničí s procesním médiem vrstva  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Celková tloušťka simulované vrstvy byla 200  $\mu\text{m}$ . Provozní podmínky při simulaci oxidických vrstev byly zvoleny v nadkritických hodnotách – tlak uvnitř trubky 24 MPa, teplota vnitřní stěny 350 °C, teplota vnější stěny 500 °C.

Mechanismy poškození oxidických vrstev byly v této práci posuzovány na základě dat z konstrukce Advanced Oxide Scale Failure Diagramu [33]. Zhotovení tohoto diagramu pro danou ocel a oxidické vrstvy za daných provozních podmínek by bylo výhodou a usnadněním práce.

Vzhledem k umístění oxidických vrstev uvnitř trubky působí na vrstvy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  vlivem různé tepelné roztažnosti oxidů tlaková síla. Na oxidickou vrstvu  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  působí síla tahová, jelikož její tepelná roztažnost je podobná s roztažností oceli.

Podle zadání práce byl vytvořen funkční model MKP oxidických vrstev na oceli ČSN 17 119. Tento model koresponduje s analytickými vztahy získanými z literatury [33]. Bylo ověřeno, že za zadaných provozních podmínek dochází k poškození a delaminaci vrstvy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . U vrstvy  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  dochází za daných provozních podmínek k příčnému praskání vrstvy, ale vrstva je stále soudržná s ocelí. Od teploty vnější stěny trubky nad 553 °C dochází k delaminaci ochranné vrstvy  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  a úplnému odhalení oceli.

Vytvořeným modelem lze simulovat některé provozní stavy a po porovnání s analytickými hodnotami lze vyhodnocovat mechanismus poškození oxidických vrstev. Všechny výsledky zde uvedené jsou pouze orientační a bylo by třeba experimentálně ověřit jejich správnost.

Model by mohl být používán v technologiích pracujících za nadkritických podmínek. Jeho zpřesnění lze dosáhnout získáním elastoplastických dat a lepším popisem kontaktu mezi základním materiálem a oxidem. Získání těchto hodnot (empirickým výzkumem) by mohlo zpřístupnit vytvoření plnohodnotného a funkčního mnohovýstředného modelu oxidických vrstev. Tento model by poté mohl být součástí operačního programu elektráren a dalších náročných technologií.

Dalším přínosným výzkumem by bylo vytvoření pravděpodobnostního matematického modelu pro predikci tvorby oxidických vrstev v závislosti na provozních podmínkách a operační době technologie. Bylo by možné zahrnout také model pravděpodobnostního rozložení mechanických vlastností v materiálu a přiblížit se tak skutečnému materiálovému stavu v oxidických vrstvách. Tento model by byl rovněž součástí komplexního operačního systému náročných technologií.



Tato práce vznikla za podpory a na přístrojovém vybavení NETME Centre, regionálního výzkumného a vývojového centra vybudovaného z finančních prostředků Operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace v rámci projektu NETME Centre (Nové technologie pro strojírenství), Reg. č.: CZ.1.05/2.1.00/01.0002 a podporovaného v navazující fázi udržitelnosti prostřednictvím projektu NETME CENTRE PLUS (LO1202) za finančního přispění Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu “Národní program udržitelnosti I“.

This thesis was elaborated with support and by using research equipment of NETME Centre, regional research and development centre, built with the financial support from the Operational Programme Research and Development for Innovations within the project NETME Centre (New Technologies for Mechanical Engineering), Reg. No. CZ.1.05/2.1.00/01.0002 and in the follow-up sustainability stage, financially supported through NETME CENTRE PLUS (LO1202) by the Ministry of Education, Youth and Sports under the „National Sustainability Programme I“.

# Tabulka použitých symbolů

Symbol	Název	Jednotka
$\alpha$	Koeficient tepelné roztažnosti	$x 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
$\alpha_m$	Mezní koeficient tepelné roztažnosti	$x 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
$\alpha_{ox}$	Koeficient tepelné roztažnosti oxidu	$x 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
$\alpha_{me}$	Koeficient tepelné roztažnosti oceli	$x 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$
$A_o$	Celková plocha oxidických vrstev	$\text{m}^2$
$A_{sep}$	Plocha oddělených oxidických vrstev	$\text{m}^2$
$b \simeq 3$	Koeficient velikosti pórů;	–
$\gamma_o$	Práce potřebná k vytvoření lomové plochy skrz oxid	$\text{J}/\text{m}^2$
$\gamma$	Energie vytvořená elastickým přetvořením	$\text{J}/\text{m}^2$
$\gamma_i$	Práce potřebná k vytvoření lomové plochy skrz oxid	$\text{J}/\text{m}^2$
$\gamma_{if}$	Práce potřebná k vytvoření lomové plochy mezi vrstvami	$\text{J}/\text{m}^2$
$c$	Délka povrchové praskliny	$\text{m}$
$d$	Tloušťka oxidické vrstvy	$\text{m}$
$\varepsilon_{c,thr}$	Kritické přetvoření příčným praskáním vrstev	–
$\varepsilon_{c, thr, t}$	Kritické přetvoření příčným praskáním v závislosti na teplotě	–
$\varepsilon_c^{if}$	Kritické přetvoření pro mezivrstvé porušení vrstev s existujícím počátečním defektem	–
$\varepsilon_c^b$	Kritické přetvoření pro nafouknutí (buckling) oxidické vrstvy	–
$\varepsilon_c^{bf}$	Kritické přetvoření pro vychýlení vrstvy při nafouknutí	–
$\varepsilon_c^S$	Kritické přetvoření pro Odlupování oxidické vrstvy	–
$\varepsilon_{ext}$	Přetvoření vzniklé mechanickým působením na vrstvu	–
$\varepsilon_{ther}$	Přetvoření vzniklé teplotní roztažností vrstev	–
$\varepsilon_{grow,int}$	Přetvoření vzniklé vnitřní tvorbou oxidu	–
$\varepsilon_{grow,geo}$	Přetvoření vzniklé tvorbou oxidů vzhledem ke geometrii	–



$\mathcal{E}_{creep}$	Přetvoření vzniklé creepem	–
$\mathcal{E}_{pseudo}$	Přetvoření vzniklé pseudoplastickou deformací	–
$E_{OX}^0$	Youngův modul pružnosti plného (neporezního) oxidu při teplotě 25 °C	–
$E_{ox}$	Youngův modul pružnosti pro oxidickou vrstvu (bulk)	MPa
$E$	Youngův modul pružnosti porézní oxidické vrstvy	MPa
$f$	Faktor příčiny poškození	–
$F$	Konstanta (většinou 1,12)	–
$K_{IC}$	Součinitel intenzity napětí	MPa.m <sup>-1/2</sup>
$\nu$	Poissonovo číslo oxidu	–
$\nu_{ox}$	Poissonovo číslo oxidu	–
$r$	Amplituda mezivrstvé drsnosti	m
$R$	Radius „bubliny“ oddělené od materiálu	m
$\lambda$	Délka vlny drsnosti povrchu	m
$\lambda$	Součinitel tepelné vodivosti	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$n$	= $-4,7 \cdot 10^{-4}$ Konstanta pro výpočet Youngova modulu pružnosti plného (neporezního) oxidu při teplotě 25°C	–
$p$	Porozita vrstvy	–
$R$	Radius zakřivení vrstvy	m
$\sigma_{t,ox}$	Tečné napětí v oxidické vrstvě	MPa
$\sigma_{r,me/ox}$	Radiální napětí pro přechod ocel/oxid	MPa
$T$	Teplota	°C
$\Delta T$	Teplotní rozdíl (ochlazování)	°C
$T_m$	Teplota tání materiálu	°C

## Seznam použité literatury

- [1] P. S. Weitzel, „Steam Generator for Advanced Ultra Supercritical Power Plants 700C to 760C“, 2011, s. 281–291.
- [2] D. Zhang, Ed., Ultra-supercritical coal power plants: materials, technologies and optimisation. Oxford: WP, Woodhead Publishing, 2013.
- [3] M. Kutz, Ed., Environmentally conscious materials and chemicals processing. Hoboken, N.J: John Wiley & Sons, 2007.
- [4] M. Krzyżanowski, J. H. Beynon, a D. C. J. Farrugia, Oxide scale behaviour in high temperature metal processing. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- [5] „Entzunderung: Wepuko PAHNKE“. [Online]. Dostupné z: <http://www.wepuko.de/loesungen-produkte/wasserhydraulik/anwendungen/entzunderung/>. [Viděno: 13-kvě-2017].
- [6] D. Chicot et al., „Mechanical properties of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and goethite ( $\alpha\text{-FeO} \cdot \text{OH}$ ) by instrumented indentation and molecular dynamics analysis“, Mater. Chem. Phys., roč. 129, č. 3, s. 862–870, říj. 2011.
- [7] „Boilers - Newsletter - Forensic Services - Forensic Science Investigation Experts & Specialist Forensic Fire Explosion & Accident Investigation“. [Online]. Dostupné z: <http://www.forensic.cc/newsletter/boilers>. [Viděno: 13-kvě-2017].
- [8] D. Bröll et al., „Chemistry in Supercritical Water“, Angew. Chem. Int. Ed., roč. 38, č. 20, s. 2998–3014, říj. 1999.
- [9] M. ZYCHOVÁ a M. Růžicková, „Vlastnosti a použití superkritické vody“, Chem. Listy, roč. 2013, č. 107, s. 126–135.
- [10] S. Sarrade et al., „Overview on corrosion in supercritical fluids“, J. Supercrit. Fluids, roč. 120, s. 335–344, úno. 2017.
- [11] „KSC Corrosion Technology Laboratory -- Stress Corrosion“. [Online]. Dostupné z: <https://corrosion.ksc.nasa.gov/stresscor.htm>. [Viděno: 26-dub-2017].
- [12] Z. Janda, „Studie problematiky frézování feriticko-martenzitické oceli P91, Disertační práce“. Katedra technologie obrábění, Fakulta strojní západočeské univerzity v Plzni.
- [13] Česká svářečská společnost ANB, Materiály a jejich svařitelnost: učební texty pro kurzy svářečských inženýrů a technologů. Ostrava: ZEROSS, 2001.
- [14] V. Číhal, Korozivzdorné oceli a slitiny, Vyd. 1. Praha: Academia, 1999.
- [15] M. Łomozik, A. Hernas, a M. L. Zeman, „Effect of welding thermal cycles on the structure and properties of simulated heat-affected zone areas in X10CrMoVNb9-1

- (T91) steel at a state after 100,000h of operation", Mater. Sci. Eng. A, roč. 637, s. 82–88, čer. 2015.
- [16] X. Zhong, X. Wu, a E.-H. Han, „The characteristic of oxide scales on T91 tube after long-term service in an ultra-supercritical coal power plant", J. Supercrit. Fluids, roč. 72, s. 68–77, pro. 2012.
- [17] J. H. Zhu, C. T. Liu, L. M. Pike, a P. K. Liaw, „A thermodynamic interpretation of the size-ratio limits for laves phase formation", Metall. Mater. Trans. A, roč. 30, č. 5, s. 1449–1452, kvě. 1999.
- [18] J. Schirra a R. Caless, The effect of Laves phase on the mechanical properties. United Technologies Corporation Pratt & Whitney East Hartford. Connecticut 06108: The Minerals, Metals & Materials Society, 1991.
- [19] Š. Pacholková a J. Peša, „Možnosti výroby dvoufázových feriticko-martenzitických ocelí v NH".
- [20] „Mineral data publishing - Wüstite", RRUFF. [Online]. Dostupné z: <http://rruff.info/doclib/hom/wustite.pdf>. [Viděno: 20-dub-2017].
- [21] „Wüstite: Wüstite mineral information and data." [Online]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-4316.html>. [Viděno: 20-dub-2017].
- [22] „Hematite: Hematite mineral information and data." [Online]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-1856.html>. [Viděno: 20-dub-2017].
- [23] „Magnetite: Magnetite mineral information and data." [Online]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-2538.html>. [Viděno: 20-dub-2017].
- [24] „Chromite: Chromite mineral information and data.", 20-dub-2017. [Online]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-1036.html>. [Viděno: 20-dub-2017].
- [25] D. Genève, D. Rouxel, P. Pigeat, B. Weber, a M. Confente, „Surface composition modification of high-carbon low-alloy steels oxidized at high temperature in air", Appl. Surf. Sci., roč. 254, č. 17, s. 5348–5358, čer. 2008.
- [26] D. J. Young, High temperature oxidation and corrosion of metals, 1st ed. Amsterdam ; Boston ; London: Elsevier, 2008.
- [27] M. Krzyzanowski a J. H. Beynon, „The tensile failure of mild steel oxides under hot rolling conditions", Steel Res., roč. 70, č. 1, s. 22–27, led. 1999.
- [28] J. Robertson a M. I. Manning, „Limits to adherence of oxide scales", Mater. Sci. Technol., roč. 6, č. 1, s. 81–92, led. 1990.
- [29] M. Takeda, T. Onishi, S. Nakakubo, a S. Fujimoto, „Physical Properties of Iron-Oxide Scales on Si-Containing Steels at High Temperature", Mater. Trans., roč. 50, č. 9, s. 2242–2246, 2009.

- [30] M. Schütze, „Mechanical properties of oxide scales", *Oxid. Met.*, roč. 44, č. 1–2, s. 29–61, srp. 1995.
- [31] L. Blaney, „Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): Properties, Synthesis, and Applications", *Lehigh Rev.*, roč. 2007, č. 5.
- [32] J. R. Smyth a T. C. McCormick, „Crystallographic data for minerals", in *AGU Reference Shelf*, roč. 2, T. J. Ahrens, Ed. Washington, D. C.: American Geophysical Union, 1995, s. 1–17.
- [33] M. Schütze, P. F. Tortorelli, a I. G. Wright, „Development of a Comprehensive Oxide Scale Failure Diagram", *Oxid. Met.*, roč. 73, č. 3–4, s. 389–418, dub. 2010.
- [34] J. D. Birchall, A. J. Howard, a K. Kendall, „Flexural strength and porosity of cements", *Nature*, roč. 289, č. 5796, s. 388–390, led. 1981.
- [35] M. Krzyzanowski a J. H. Beynon, „Finite element model of steel oxide failure during tensile testing under hot rolling conditions", *Mater. Sci. Technol.*, roč. 15, č. 10, s. 1191–1198, říj. 1999.
- [36] M. Schütze, „Stresses and decohesion of oxide scales", *Mater. Sci. Technol.*, roč. 4, č. 5, s. 407–414, kvě. 1988.

Seznam příloh

Cr-Mo-V-Nb ocel – P1

**WNr.**  
(Stálo normalizace)  
**1.4903**

## Cr-Mo-V-Nb ocel

**OCEL**  
Kurzovaná (značka)  
**X10CrMoVNb-1**

### Chemické složení (hm. %)<sup>1)</sup>

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	V	N	Al
0,08– –0,12	max 0,50	0,30– –0,60	max 0,025	max 0,015	8,00– –9,50	max 0,40	0,85– –1,05	0,06– –0,10	0,18– –0,25	0,030– –0,070	max 0,040

### Normy DIN

DIN EN 10222/2-99 – výkovky z oceli pro tlakové nádoby, perlitické a martenzitické oceli se stanovenými vlastnostmi při zvýšených teplotách

### Mechanické vlastnosti

Rozměr $t_k$ [mm] <sup>2)</sup>	$\leq 130$										
Stav	normalizačně žháný a popuštěný										
Mez kluzu $R_{yk}$ nebo $R_p 0,2$ [MPa] min	450										
Mez pevnosti $R_m$ [MPa]	630–730										
Tažnost $A_g$ [%]	podél mín		19								
	napříč a tang. min		17								
Nárazová práce KV <sup>3)</sup> [J]	podél mín		40								
	napříč a tang. min		27								

Min. hodnoty meze kluzu  $R_p 0,2$  [MPa] při zvýšených teplotách

Teplota [°C]	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
$R_p 0,2$ [MPa] $t_k \leq 130$	410	395	380	370	360	350	340	320	300	270	215

### Fyzikální vlastnosti

Hustota  $\rho$  [kg . m<sup>-3</sup>] 7 850

### Odpornost proti deformačním procesům

#### ODOLNOST PROTI TEČENÍ

Mez pevnosti při tečení v tahu  $R_{mT}$  [MPa]

Teplota [°C]	500	520	540	560	580	600	620	640	660
$R_{mT}/10^6$	289	252	216	182	151	123	99	79	62
$R_{mT}/10^6$	258	220	183	150	120	94	73	56	42
$R_{mT}/2.10^6$	246	208	171	139	110	86	65	49	35

### Technologické údaje

#### TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ

normalizační žhání 1040–1090 °C

ochlázovat na vzduchu

popouštění 730–780 °C

ochlázovat na vzduchu nebo v peci

#### SVARITELNOST

vhodná ke svařování

### Použití

Svařované součásti tlakových nádob pracujících při zvýšených teplotách.

**Ostatní vlastnosti**

způsob výroby: v elektrické peci nebo v kyslíkovém konvertoru  
 desoxidace: plně uhlídná

**Porovnání se zahraničními materiály**

ISO		EURO		Česká republika	
—	—	X10CrMoVNb9-1	EN 10222/2-99	—	—
Francie		Velká Británie		Rusko	
X10CrMoVNb9-1	NF EN 10222/2-99	X10CrMoVNb9-1	BS EN 10222/2-99	—	—
USA		Japonsko		Kanada	
—	—	—	—	—	—
Itálie		Rakousko		Švédsko	
X10CrMoVNb9-1	UNI EN 10222/2-99	X10CrMoVNb9-1	ÖNORM EN 10222/2-99	X10CrMoVNb9-1	SS EN 10222/2-99
Polsko		Maďarsko		Norsko	
—	—	—	—	X10CrMoVNb9-1	NS EN 10222/2-99
Finsko		Švýcarsko		Španělsko	
X10CrMoVNb9-1	SFS EN 10222/2-99	X10CrMoVNb9-1	EN 10222/2-99	X10CrMoVNb9-1	UNE EN 10222/2-99
Austrálie		Belgie		Bulharsko	
—	—	X10CrMoVNb9-1	NBN EN 10222/2-99	—	—

**Poznámky**

- 1) ocel smí obsahovat pouze prvky uvedené v tabulce; další prvky smí být dodány pouze se souhlasem objednatele, pak nesmí překročit: 0,30% Cr; 0,30% Cu; 0,03% Mo; 0,01% Nb; 0,30% Ni; 0,02% V;  
 $\Sigma \text{Cr+Cu+Mo} \leq 0,50 \%$
- 2) tloušťka směrodatného průřezu